

ENTWICKLUNG NEUER METHODEN
ZUM NACHWEIS SCHWACHER
LICHTSIGNALLE UND IHRE ANWENDUNG
IN DER RAMANSPEKTROSKOPIE

WERNER J. SCHMID

1980

Entwicklung neuer Methoden zum Nachweis
schwacher Lichtsignale und ihre Anwendung
in der Ramanspektroskopie

Dissertation
der
Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Werner J. Schmid
aus Landsberg/Lech

München, den 11. Juni 1980



1. Gutachter: Prof. Dr. H.W. Schrötter

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Luchner

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1980

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theorie	4
2.1. Klassische Theorie der Lichtstreuung	4
2.2. Symmetrierassen von Kombinations- und Obertönen	6
2.3. Auswahlregeln beim Hyper-Ramaneffekt	7
3. Entwicklung neuer Methoden zum Nachweis schwacher Lichtsignale	13
3.1. Die Kapillarenmethode	13
3.1.1. Theoretische Betrachtung der Kapillarenmethode	14
3.1.2. Technische Realisierung	18
3.1.3. Erprobung der Anordnung	20
3.2. Die optische Vielkanal-Spektroskopie	23
3.2.1. Photographie	25
3.2.2. Optronik	28
3.2.2.1. Die Fernsehaufnahmetechnik - Registrieren von Spektren mit Hilfe von Fernsehkameras	28
3.2.2.2. Geeignete Aufnahmeröhren und deren prinzipielle Funktionsweise	32
3.2.2.3. Die SEC-Aufnahmeröhre	34
3.2.2.4. Die SIT-Aufnahmeröhre	37
3.2.2.5. Bildverstärker	41
3.2.2.6. Image-Dissector und Smoothing-Dissector	47
3.2.3. Experimentelle Anordnung und Erprobung	50
3.2.3.1. Blockschaltbilder der experimentellen Anordnung	50

	Seite
3.2.3.2. Stromversorgung für den Bildver- stärker RCA C33047	55
3.2.3.3. Hochspannungsgate für den Bildver- stärker RCA C33047	57
3.2.3.4. Steuereinheit	59
3.2.3.5. Zeilentorschaltung	63
3.2.3.6. Optische Anordnung	66
3.2.3.7. Erprobung mit kontinuierlichen Lasern	73
3.2.3.8. Erprobung mit gepulsten Lasern	83
3.2.4. Fourier-Spektroskopie im Sichtbaren	88
3.2.4.1. Grundlagen der Fourierspektroskopie	88
3.2.4.2. Vorteile des Fourierinterferometers in der Spektralanalyse	93
3.2.4.3. Anwendung des Fourierinterferometers in der Ramanspektroskopie	94
4. Messergebnisse und deren Interpre- tation	97
5. Zusammenfassung	117
Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ramanspektroskopie hat als Komplementärmethode zur Infrarotspektroskopie grosse Bedeutung für die Aufklärung der Struktur von Molekülen. Beide experimentellen Methoden liefern, je nach der Symmetrie des untersuchten Moleküls, verschiedene Aussagen; z.B. gilt das Alternativverbot, wenn das Molekül ein Symmetriezentrum enthält. Bei hochsymmetrischen Molekülen tritt ausserdem der Fall auf, dass die Aussagen, die man von den Raman- und Infrarotspektren ableiten kann, noch nicht ausreichen, um eine vollständige Struktur- aufklärung des Moleküls durchzuführen. Der Grund dafür ist, dass bei Molekülen bestimmter Symmetrie manche Schwingungen weder im Raman- noch im Infrarotspektrum erlaubt sind. Die noch fehlende Information erhält man jedoch, wenn man Effekte höherer Ordnung untersucht. Hierzu gehört z.B. die Raman-Streuung II. Ordnung und der sogenannte Hyper-Ramaneffekt. Ist das Auftreten einer Fundamentalschwingung im Ramaneffekt I. Ordnung verboten, so kann es sein, dass diese Schwingung durch eine Kombination mit einer erlaubten oder auch nicht erlaubten Schwingung als Ramanlinie II. Ordnung erlaubt sein kann. Entsprechendes gilt für Effekte höherer Ordnung.

Bei einer klassischen Betrachtungsweise entsteht die Ramanstreuung II. Ordnung über die zweite Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten. Da diese Grösse im Vergleich zur ersten Ableitung klein ist, ist naturgemäss die Streuung II. Ordnung ein sehr viel schwächerer Effekt als jene I. Ordnung, die über die direkte Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung vor sich geht.

Während die gewöhnliche Ramanstreuung über die lineare Polarisierbarkeit des Moleküls entsteht, wird der Hyper-Ramaneffekt über einen nichtlinearen Anteil der Polarisierung erzeugt. Diese Hyperpolarisierbarkeit ist im Vergleich zur linearen Polarisierbarkeit wiederum sehr klein. Daher ist auch die Intensität des Hyper-Ramaneffektes bei normalen Feldern im Vergleich zum linearen Ramaneffekt vernachlässigbar. Die Hyper-Ramanstreuung lässt sich nur dann beobachten, wenn man das sehr hohe elektrische Feld im Fokus eines gepulsten Lasers anwendet.

Will man also alle Schwingungen eines Moleküls experimentell erfassen, um dann aus diesen Messdaten eine vollständige und gesicherte Strukturaufklärung abzuleiten, muss man häufig die Ramanstreuung II. Ordnung bzw. den Hyper-Ramaneffekt heranziehen. Da beide Effekte ausserordentlich lichtschwach sind, müssen geeignete Aufnahmetechniken gefunden werden.

Die in der Ramanspektroskopie übliche photoelektrische Registrierung optischer Signale wurde von RANK et al. /1,2/ bereits 1942 zum erstenmal angewandt. Es handelte sich dabei zunächst um das Gleichstromregistrierungsverfahren. Ab 1965 trat die Technik des Photonenzählens immer mehr in den Vordergrund. Die Photonenzählmethode hat gegenüber anderen Registriermethoden eine Reihe von Vorteilen, die in zahlreichen Arbeiten, besonders umfassend aber von A.T.YOUNG /3/ dargelegt wurden. Durch den Einsatz rechnender Photonenzählssysteme /4,5,6/ ist dieses Einkanal-Verfahren in Verbindung mit neuartigen Probenanordnungen zu einer ausgereiften Registriermethode für die Ramanspektroskopie geworden.

Mit der Entwicklung leistungsfähiger Bildverstärker und hochempfindlicher Fernsehaufnahmeröhren wurde ein neuartiges Vielkanal-Registrierverfahren möglich. Besonders M.BRIDOUX /7/ und M.DELHAYE /8/ haben dieses Verfahren in der Ramanspektroskopie eingesetzt. M.J.FRENCH und D.A.LONG /9/ haben diese Methode zur Registrierung von Hyper-Ramanspektren verwendet. Dennoch wurde die Vielkanal-Aufnahmetechnik zunächst in der Astronomie weit häufiger eingesetzt als in der Ramanspektroskopie.

Die Anwendung der kohärenten anti-Stokesschen Ramanstreuung (CARS) /10/ zur Untersuchung von Ober- und Kombinationsschwingungen erschien nicht angebracht, da die Intensität dieses Effektes vom Quadrat des Ramanstreuquerschnitts abhängt und die Linien II. Ordnung deshalb nur wenig verstärkt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Methoden zum Nachweis sehr schwacher optischer Signale zu entwickeln und zu erproben. Zu diesem Zweck sollte eine spezielle von G.E.WALRAFEN /11/ vorgeschlagene Probenanordnung verfeinert, sowie die Technik der Vielkanal-Spektroskopie mit Hilfe von Bildverstärkern und Fernsehkameras vorangetrieben werden. Ausserdem sollte die Möglichkeit des Einsatzes von Fourier-Spektrometern in der Ramanspektroskopie untersucht werden.

Abschliessend wird anhand einiger ausgewählter Moleküle die Anwendung dieser Methoden in der Ramanspektroskopie aufgezeigt.

2. Theorie

2.1. Klassische Theorie der Lichtstreuung

Auf ein streuendes System mit den Eigenfrequenzen ω_j fällt eine Lichtwelle mit der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ und der Frequenz ω_0 . Über die Polarisierbarkeit α induziert die Lichtwelle ein Dipolmoment $\vec{\mu}$. Dabei ist die Strahlungsleistung dieses Hertz'schen Dipols gegeben durch:

$$S = \frac{2}{3c^2} \overline{\ddot{\mu}^2} \quad (2.1)$$

Sei

$$q_j = q_j^{(0)} \cos \omega_j t \quad (2.2)$$

eine Normalkoordinate des schwingenden Moleküls und

$$\vec{E} = \vec{E}^{(0)} \cos \omega_0 t$$

die Feldstärke der einfallenden Welle, so berechnet sich die g -te Komponente des induzierten Dipolmomentes zu:

$$\begin{aligned} \mu_g = & (\mu_g^{(0)} + \mu_g^{(j)} q_j + \dots + [\alpha_{g\sigma}^{(0)} + \alpha_{g\sigma}^{(j)} q_j + \frac{1}{2} \alpha_{g\sigma}^{(jk)} q_j q_k + \dots] E_\sigma + \\ & + \frac{1}{2} [\beta_{g\sigma\tau}^{(0)} + \beta_{g\sigma\tau}^{(j)} q_j + \dots] E_\sigma E_\tau + \frac{1}{6} [\gamma_{g\sigma\tau\nu}^{(0)} + \gamma_{g\sigma\tau\nu}^{(j)} q_j + \dots] E_\sigma E_\tau E_\nu + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei kennzeichnen die Indizes $g, \sigma, \tau, \nu, \dots$ die Polarisationszustände der einfallenden Welle.

Multipliziert man die einzelnen Terme aus, so ergeben sich nach Anwendung einiger trigonometrischer Umformungen verschiedene Beiträge zum Dipolmoment. Diese Beiträge sind den Prozessen IR-Emission, Rayleigh-Streuung, Ramanstreuung I. und II. Ordnung, Hyper-Rayleigh-Streuung, Hyper-Ramanstreuung usw. zuzuordnen.

$$\begin{aligned}
 \mu_g = & \mu_g^{(0)} + \frac{1}{4} \beta_{g\sigma\tau} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} + \dots && \text{konstant, kein Beitrag zu } \ddot{\mu} \\
 & + \left[\alpha_{ij}^{(j)} q_j^{(0)} + \frac{1}{4} \beta_{g\sigma\tau} q_j^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} + \dots \right] \cos \omega_j t && \text{IR-Emission} \\
 & + \left[\left(\alpha_{g\sigma}^{(0)} + \frac{1}{8} \alpha_{g\sigma}^{(jj)} q_j^{(0)2} + \dots \right) E_\sigma^{(0)} + \frac{1}{8} \gamma_{g\sigma\tau\nu} E_\nu^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} + \dots \right] \cos \omega_0 t && \text{Rayleigh-Streuung} \\
 & + \left[\frac{1}{2} \alpha_{g\sigma}^{(j)} q_j^{(0)} E_\sigma^{(0)} + \frac{1}{16} \gamma_{g\sigma\tau\nu} q_j^{(0)} E_\nu^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} + \dots \right] \left[\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t \right] && \begin{array}{l} \text{Stokes} \quad \text{anti-Stokes} \\ \text{Ramaneffekt I. Ordnung} \end{array} \\
 & + \frac{1}{8} \alpha_{g\sigma}^{(jj)} q_j^{(0)2} E_\sigma^{(0)} \left[\cos(\omega_0 - 2\omega_j)t + \cos(\omega_0 + 2\omega_j)t \right] && \text{Obertöne} \\
 & + \frac{1}{8} \alpha_{g\sigma}^{(jk)} q_j^{(0)} q_k^{(0)} E_\sigma^{(0)} \left[\cos(\omega_0 - \omega_j + \omega_k)t + \cos(\omega_0 - \omega_j - \omega_k)t \right. \\
 & \quad \left. + \cos(\omega_0 + \omega_j - \omega_k)t + \cos(\omega_0 + \omega_j + \omega_k)t \right] && \left. \begin{array}{l} \text{Kombinations-} \\ \text{töne } (j \neq k) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Raman-} \\ \text{effekt} \\ \text{II.} \\ \text{Ordnung} \end{array} \\
 & + \frac{1}{4} \beta_{g\sigma\tau} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} \cos 2\omega_0 t && \text{Hyper-Rayleigh-Streuung} \\
 & + \frac{1}{8} \beta_{g\sigma\tau} q_j^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} \left[\cos(2\omega_0 - \omega_j)t + \cos(2\omega_0 + \omega_j)t \right] && \text{Hyper-Raman-effekt} \\
 & + \frac{1}{24} \gamma_{g\sigma\tau\nu} E_\nu^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} \cos 3\omega_0 t && \text{2. Hyper-Rayleigh-Streuung} \\
 & + \frac{1}{48} \gamma_{g\sigma\tau\nu} q_j^{(0)} E_\nu^{(0)} E_\tau^{(0)} E_\sigma^{(0)} \left[\cos(3\omega_0 - \omega_j)t + \cos(3\omega_0 + \omega_j)t \right] && \text{2. Hyper-Ramaneffekt}
 \end{aligned}$$

(2.4)

Setzt man Gleichung (2.4) in (2.1) ein, so erhält man für die einzelnen Streuprozesse die jeweilige Streuintensität.

Da die Größen

$$\alpha_{\sigma\sigma}^{(jj)} = \frac{\partial^2 \alpha_{\sigma\sigma}}{\partial q_j^2}$$

gegenüber den Größen

$$\alpha_{\sigma\sigma}^{(j)} = \frac{\partial \alpha_{\sigma\sigma}}{\partial q_j}$$

sehr klein sind, haben Ober- und Kombinationstöne beim linearen Ramaneffekt sehr geringe Intensität.

Entsprechend ist auch die Intensität der Hyper-Raman-Streustrahlung sehr gering, da die Hyperpolarisierbarkeitstensorskomponenten $\beta_{\sigma\sigma\sigma}^{(j)}$ in Relation zu den Polarisierbarkeitstensorskomponenten $\alpha_{\sigma\sigma}^{(j)}$ klein sind.

Die Ramanstreuung II. Ordnung und der Hyper-Ramaneffekt sind somit sehr intensitätsschwach und bedürfen deshalb bei ihrer Anwendung besonderer experimenteller Voraussetzungen bzw. Techniken.

2.2. Symmetrierassen von Kombinations- und Obertönen

Sind die Fundamentalschwingungen und ihre Zuordnung zu den Symmetrierassen bekannt, so lassen sich die Ober- und Kombinationsschwingungen nach gruppentheoretischen Überlegungen sehr einfach berechnen /12/.

Umgekehrt ist es auch möglich, in einem Ramanspektrum auftretende, zunächst unbekannte Linien als Ober- bzw.

Kombinationsschwingungen der bekannten Grundschiwingungen zuzuordnen. Diese Zuordnung geschieht einerseits durch einfachste Kombinatorik, indem die Frequenzen der Grundschiwingungen kombiniert werden, um die Frequenzen der Kombinationsschwingung zu erhalten. Dabei sind durch Anharmonizitäten gewisse Abweichungen zugelassen. Andererseits wird die Symmetrierasse der Ober- bzw. Kombinationsschwingungen aus den Rassen der beteiligten Grundschiwingungen ermittelt, anschliessend wird den Charaktertabellen /13/ die entsprechende Ramanaktivität entnommen.

In dieser Arbeit wurden die Ramanspektren II. Ordnung der Moleküle C_2Cl_4 (D_{2h}) und C_6H_6 (D_{6h}) untersucht. Die Zuordnung der Kombinationsschwingungen erwies sich als ausserordentlich zeitraubend. Aus diesem Grund wurde ein Programm entwickelt, so dass eine Rechenanlage diese Arbeit übernehmen kann. Das Programm gestattet auch, die Auswertung nach verschiedenen Punktgruppen zu erstellen; dies ist gerade dann interessant, wenn die Symmetrie des Moleküls in verschiedenen Aggregatzuständen gewissen Änderungen unterliegt. Da das Programm reichlich kommentiert im Anhang angegeben ist, soll hier nicht näher eingegangen werden. Als Programmiersprache wurde FORTRAN IV verwendet.

2.3. Auswahlregeln des Hyper-Ramaneffektes

Der Hyper-Ramaneffekt besitzt Auswahlregeln, welche von denen des linearen Ramaneffektes sowie der Infrarotabsorption abweichen. Gerade diese Tatsache macht den Hyper-Ramaneffekt für Untersuchungen an Molekülen interessant. Es kommt vor, dass Grundschiwingungen

weder im linearen Ramaneffekt, noch in der Infrarotabsorption beobachtet werden können, sondern ausschliesslich im Hyper-Ramaneffekt. Die Auswahlregeln für den Hyper-Ramaneffekt wurden berechnet, indem die Plazek'sche Polarisierbarkeitstheorie /14/, in der das Strahlungsfeld klassisch behandelt wird, auf nichtlineare Effekte ausgedehnt wurde. Diese Näherung beruht auf der Tatsache, dass das induzierte Dipolmoment eines einem äusseren elektrischen Feld ausgesetzten Moleküls berechnet werden kann nach

$$\mu_i = \alpha_0 + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (2.5)$$

wobei α_{ij} den Polarisierbarkeitstensor und β_{ijk} den Hyperpolarisierbarkeitstensor darstellt. Die Theorie des Ramaneffektes setzt eine lineare Abhängigkeit der Polarisierung vom elektrischen Feld voraus. Bei starken Feldern werden jedoch höhere Terme von Bedeutung. So schliesst z.B. der dritte Term in Gleichung (2.5) die Hyper-Rayleigh- und die Hyper-Ramanstreuung ein (quadratische Abhängigkeit der Polarisierung vom äusseren Feld).

In der ersten Arbeit zur Theorie des Hyper-Ramaneffektes von S.J.CYVIN, J.E.RAUCH und J.C.DECIUS /15/ wurde vollständige Symmetrie des Hyperpolarisierbarkeitstensors β_{ijk} in den Indizes i, j und k vorausgesetzt (siehe auch Ref. /16/). Später wurde von J.H.CHRISTIE und D.J.LOCKWOOD /17/ darauf hingewiesen, dass β_{ijk} im allgemeinen nur in den Indizes j und k symmetrisch ist. Diese Autoren haben somit die allgemein gültigen Auswahlregeln angegeben.

In einigen erst vor kurzem veröffentlichten Arbeiten wurde die Theorie zum Hyper-Ramaneffekt unter dem Gesichtspunkt der Quantenelektrodynamik nochmals grundlegend entwickelt /18,19/ und auch auf chirale Moleküle /20/, sowie orientierte Moleküle /21/ und Einkristalle /22/ angewandt.

Für den Hyperpolarisierbarkeitstensor β_{ijk} wurde dabei folgender Ausdruck erhalten:

$$\begin{aligned} \beta_{ijk} = \frac{1}{2} \sum_{r,s} & \left[\frac{\mu_i^{os} \mu_j^{sr} \mu_k^{ro} (I)}{(E_{os} + 2\hbar\omega)(E_{or} + \hbar\omega)} + \frac{\mu_j^{os} \mu_i^{sr} \mu_k^{ro} (II)}{(E_{os} - \hbar\omega)(E_{or} + \hbar\omega)} \right. \\ & + \frac{\mu_j^{os} \mu_k^{sr} \mu_i^{ro} (III)}{(E_{os} - \hbar\omega)(E_{or} - 2\hbar\omega)} + \frac{\mu_i^{os} \mu_k^{sr} \mu_j^{ro} (IV)}{(E_{os} + 2\hbar\omega)(E_{or} + \hbar\omega)} \\ & \left. + \frac{\mu_k^{os} \mu_i^{sr} \mu_j^{ro} (V)}{(E_{os} - \hbar\omega)(E_{or} + \hbar\omega)} - \frac{\mu_k^{os} \mu_j^{sr} \mu_i^{ro} (VI)}{(E_{os} - \hbar\omega)(E_{or} - 2\hbar\omega)} \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei bedeuten:

r, s: virtuelle Zwischenzustände

o : elektronischer Grundzustand

$E_{os} = E_o - E_s$:

$E_{or} = E_o - E_r$: elektronische Energiedifferenzen

ω : Frequenz des einfallenden elektrischen Feldes

μ_i^{sr} : i-te Komponente des Dipolmomentoperators für einen Übergang $s \leftarrow r$

μ_k^{ro} : k-te Komponente des Dipolmomentoperators für einen Übergang $r \leftarrow o$



Bild 2.1 Schema des Hyper-Ramanstreuungsprozesses zur quantenelektrodynamischen Berechnung des Polarisierbarkeitstensors unter Vernachlässigung der Energie der Elementaranregung.

Aus Gleichung (2.6) lässt sich direkt die Symmetrie in den Indizes j und k ablesen. Die Terme I/IV, II/V und III/VI sind invariant gegen Vertauschung von j und k .

Eine vollständige Symmetrie von β_{ijk} ist im allgemeinen jedoch nicht zu erreichen. Daraus folgt, dass die in Ref. /15/ aus den Symmetrieeigenschaften von β_{ijk} abgeleiteten Auswahlregeln zum Teil nicht korrekt sind.

Die Voraussetzung einer völligen Indexsymmetrie des Tensors β_{ijk} gilt nur im Grenzfall, wenn die Frequenz des einfallenden Lichtes sehr viel kleiner ist als elektronische Übergangsfrequenzen. Im allgemeinen ist der Tensor β nur in j und k symmetrisch. Diese Tatsache führt zu einem Satz von Auswahlregeln, welcher sich von denen von Ref. /15/ unterscheidet.

Die Auswahlregeln für den Hyper-Ramaneffekt können bei bekannten Symmetrieeigenschaften des Hyperpolarisierbarkeitstensors β_{ijk} aus diesen gewonnen werden. Dazu bildet man für einen Hyper-Ramanübergang $ON \leftarrow OM$ (M, N: Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand) nachfolgendes Integral:

$$\langle \psi_{ON} | \beta_{ijk} | \psi_{OM} \rangle$$

Dabei sind ψ_{ON} und ψ_{OM} die Wellenfunktionen der Zustände N und M im Elektronengrundzustand. Beschränkt man sich auf Fundamentalübergänge ($N - M = \pm 1$), so transformiert sich das Produkt der Wellenfunktionen wie die korrespondierende Normalschwingungskordinate.

Auf diese Weise wurden von D.L.ANDREWS und T.THIRU-NAMACHANDRAN /18/ die Hyper-Raman-Auswahlregeln für die Punktgruppen D_{5h} , D_{6h} , D_{4d} , D_{6d} , O_h , I_h und D_h abgeleitet. Diese sind in Verbindung mit den entsprechenden Auswahlregeln für die Raman- und Infrarot-Aktivität in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Die entsprechenden Auswahlregeln für Punktgruppen geringerer Symmetrie können aus Korrelationstabellen, wie z.B. bei WILSON, DECIUS und CROSS /12/ angegeben, leicht berechnet werden.

In Tabelle 2.2 sind die Aktivitäten bzw. die massgebenden Elemente des Polarisierbarkeitstensors für die Punktgruppe D_{2h} zusammengestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Hyper-Ramanspektrum von C_2Cl_4 , welches diese Symmetrie besitzt, untersucht.

Tabelle 2.1 Infrarot-, Raman- und Hyper-Ramanaktivität für einige Punktgruppen (nach /7/).

Punkt- gruppe	Infrarot- Aktivität	Raman- Aktivität	Hyper- Raman- Aktivität
D _{5h}	A ₂ '', E ₁ '	A ₁ ', E ₂ ', E ₁ ''	A ₁ '', A ₂ '', E ₁ ', E ₂ ', E ₂ ''
D _{6h}	A _{2u} , E _{1u}	A _{1g} , E _{1g} , E _{2g}	A _{1u} , A _{2u} , B _{1u} , B _{2u} , E _{1u} , E _{2u}
D _{4d}	B ₂ , E ₁	A ₁ , E ₂ , E ₃	B ₁ , B ₂ , E ₁ , E ₂ , E ₃
D _{6d}	B ₂ , E ₁	A ₁ , E ₂ , E ₅	B ₁ , B ₂ , E ₁ , E ₃ , E ₄
O _h	T _{1u}	A _g , H _g	G _u , H _u , T _{1u} , T _{2u}
D _{∞h}	Σ _u ⁺ , Π _u	Σ _g ⁺ , Π _g , Δ _g	Σ _u ⁺ , Σ _u ⁻ , Π _u , Δ _u , Φ _u

Tabelle 2.2 Symmetrieeigenschaften der Dipolmoments-, Polarisierbarkeits- und Hyperpolarisierbarkeitstensorskomponenten der Punktgruppe D_{2h}

Symmetrie- rasse	Infrarot- Aktivität	Raman- Aktivität	Hyper- Raman- Aktivität
A _g		α _{xx} , α _{yy} , α _{zz}	
B _{1g}		α _{xy}	
B _{2g}		α _{zx}	
B _{3g}		α _{yz}	
A _u			β _{xyz}
B _{1u}	μ _z		β _{zzz} , β _{yyz} , β _{zzx}
B _{2u}	μ _y		β _{yyy} , β _{xxy} , β _{yzz}
B _{3u}	μ _x		β _{xxx} , β _{zzx} , β _{xyy}

3. Entwicklung neuer Methoden zum Nachweis schwacher

Lichtsignale

3.1 Die Kapillarenmethode

Eine neuartige Probenanordnung wurde 1972 von G.E. WALRAFEN /11/ vorgeschlagen. Das Prinzip geht zurück auf eine von der Firma Cary Instruments verwendete Anordnung zur Erhöhung der Streueffizienz bei Rückwärtsstreuung /23/ und wurde von E.P. IPPEN /24/ bei der Untersuchung des stimulierten Ramaneffektes eingesetzt.

Eine Glaskapillare wird mit einer farblosen Flüssigkeit gefüllt. Falls der Brechungsindex des Kernes (Flüssigkeit) grösser ist als der Brechungsindex des Mantels, stellt dieses System einen Lichtleiter dar. Fokussiert man einen Laserstrahl in den Kern dieses Lichtleiters, so wird das Laserlicht, infolge Totalreflexion an der Grenzschicht vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium, in der Flüssigkeit weitergeleitet und tritt am Ende der Kapillare wieder aus. Auf dem Weg durch die Flüssigkeit erregt die Laserstrahlung die Flüssigkeitsmoleküle zu Ramanstreuung. Der innerhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion in Vorwärtsstreuung emittierte Anteil des Ramanstreulichtes wird ebenfalls nahezu verlustlos bis zum Ausgang des Lichtleiters transportiert. Man erreicht also eine kontinuierliche Verstärkung der Ramanstreuintensität längs der Kapillare. Am Ende der Kapillare treten Laserlicht und aufsummiertes Ramanlicht aus.

3.1.1. Theoretische Betrachtung der Kapillarenmethode

Um die optimale Länge, den günstigsten Durchmesser und den Gewinn der Kapillarküvette abzuschätzen, soll zunächst eine theoretische Untersuchung dieser Lichtleitung erfolgen.

Bild 3.1 zeigt eine Lichtquelle Q auf der Kapillarenachse und den weiteren Verlauf der Strahlenbündel in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf die Kern/Mantel-Grenzfläche.

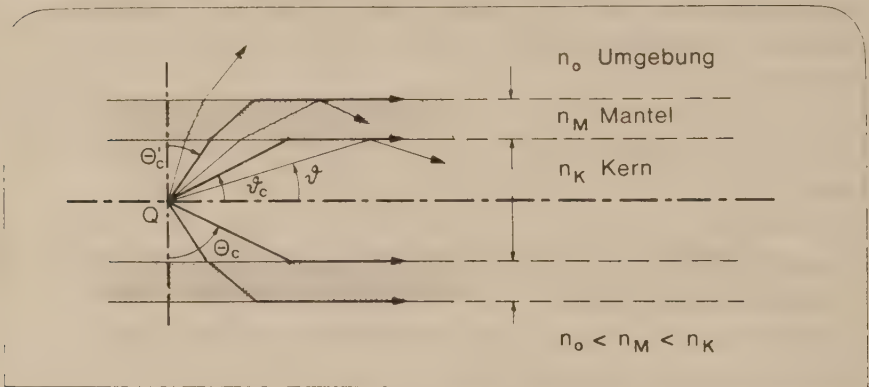


Bild 3.1 Verlauf der Strahlenbündel in einem Lichtleiter ausgehend von einer zentralen Quelle.

Alle Strahlen mit dem Einfallswinkel ϑ' mit $0 < \vartheta' < \vartheta'_c$ treten in das die Kapillare umgebende Medium. Es werden zwar an den Grenzflächen gewisse Anteile in den Kern zurückreflektiert, doch wegen der hohen Anzahl der Reflexionen pro Weglänge (siehe unten) hat diese Energie den Kern rasch verlassen und trägt somit nicht zur Verstärkung bei. ϑ'_c ist unabhängig vom Brechungsindex des Mantels,

$$\theta'_c = \arcsin\left(\frac{n_o}{n_k}\right). \quad (3.1)$$

Alle Strahlen mit Einfallswinkeln θ mit $\theta'_c < \theta < \theta_c$ werden an der Mantel/Umgebung-Grenzfläche theoretisch total reflektiert. Da jedoch die Aussenfläche der Kapillare nicht optisch einwandfrei gemacht werden kann, wird auch diese "Totalreflexion" nicht vollständig sein und somit keinen Beitrag zur Verstärkung liefern.

Alle Strahlen innerhalb des Kegels mit dem halben Öffnungswinkel ϑ_c werden an der Kern/Mantel-Grenzfläche total reflektiert und erreichen den Ausgang des Lichtleiters/25,26/. ϑ_c berechnet sich zu:

$$\vartheta_c = \arccos\left(\frac{n_M}{n_K}\right). \quad (3.2)$$

Die Zahl der Reflexionen ist abhängig von ϑ und der Kapillarenlänge L

$$N = \frac{L}{2r} \operatorname{tg} \vartheta, \quad (3.3)$$

$$N_{\max} = \frac{L}{2r} \sqrt{\left(\frac{n_K}{n_M}\right)^2 - 1}.$$

Der Lichtstrahl legt einen Weg L' zurück, der sich aus L und ϑ ergibt:

$$L' = \frac{L}{\cos \vartheta}, \quad (3.4)$$

$$L'_{\max} = L \frac{n_K}{n_M}.$$

Die hier angestellten Überlegungen gelten nur für Meridionalstrahlen, wobei ein Meridionalstrahl ein solcher Strahl ist, der stets in einer einzigen Ebene läuft, die die Kapillarenachse enthält. Tatsächlich wird natürlich auch in Punkten Q ausserhalb der Achse Ramanlicht erzeugt. Die von dieser Quelle ausgehenden Strahlen erreichen den Grenzwinkel der Totalreflexion bei teilweise erheblich grösseren Winkeln. Bild 3.2 zeigt die Zusammenhänge, wenn Q ausserhalb der Achse liegt.

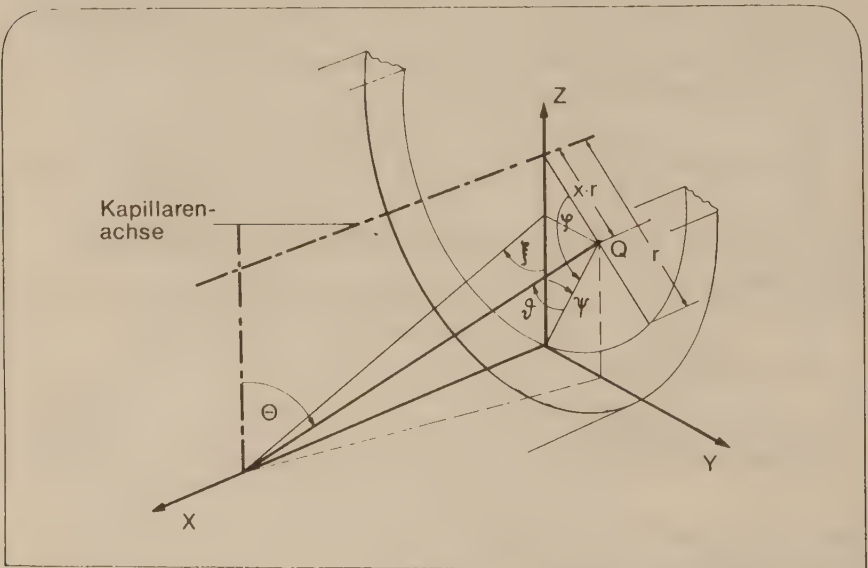


Bild 3.2 Zur Ableitung der Abhängigkeit des Grenzwinkels ϑ_c für Totalreflexion von der Abstrahlrichtung ψ und der Exzentrizität x einer Lichtquelle Q.

Nach Bild 3.2 gilt:

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\cos \psi}; \quad \sin \psi = x \cdot \sin \varphi,$$

$$\operatorname{tg}^2 \theta_c = \operatorname{tg}^2 \psi + \operatorname{tg}^2 \xi,$$

veränderte Ergebnisse liefert. Vorausgesetzt ist eine gleichmässige Verteilung der Erregerstrahlung. Der Grund, dass Punkte ausserhalb der Achse trotz des grösseren von der Totalreflexion erfassten räumlichen Streuwinkels nicht mehr zur Verstärkung beitragen als ein achsennaher Punkt, ist die schraubenförmige Bahn und der damit erheblich verlängerte Weg der nicht meridionalen Strahlen.

3.1.2. Technische Realisierung

Die Herstellung einer ca. 20 m langen Kapillare aus Quarzglas von hoher optischer Qualität erfordert einen erheblichen apparativen Aufwand und entsprechende Erfahrung. In den Siemens Forschungslaboratorien wurde eine Apparatur entwickelt, um Lichtleiter mit sehr kleiner optischer Dämpfung zu ziehen /27/. Diese Anlage ist auch zur Herstellung hochwertiger Kapillaren geeignet.

Dankenswerterweise hat sich Herr Dr.N.Douklias von der Siemens AG bereit erklärt, einige Kapillaren nach vorgegebenen Spezifikationen herzustellen. Die Kapillaren weisen einen Innendurchmesser von 50 bis 60 μm und eine Wandstärke von ca. 25 μm auf. Als Material wurde Quarzglas mit möglichst niedrigem Brechungsindex verwendet.

Die Kapillaren wurden auf eine Trommel von 12 cm Durchmesser gewickelt. Um die Kapillare mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, wurde eine spezielle Anordnung (Bild 3.4) gebaut. Die Kapillarenhalterung wurde baugleich am Kapillareneingang (Laserseite) und am Ausgang (Spektrometerseite) verwendet.

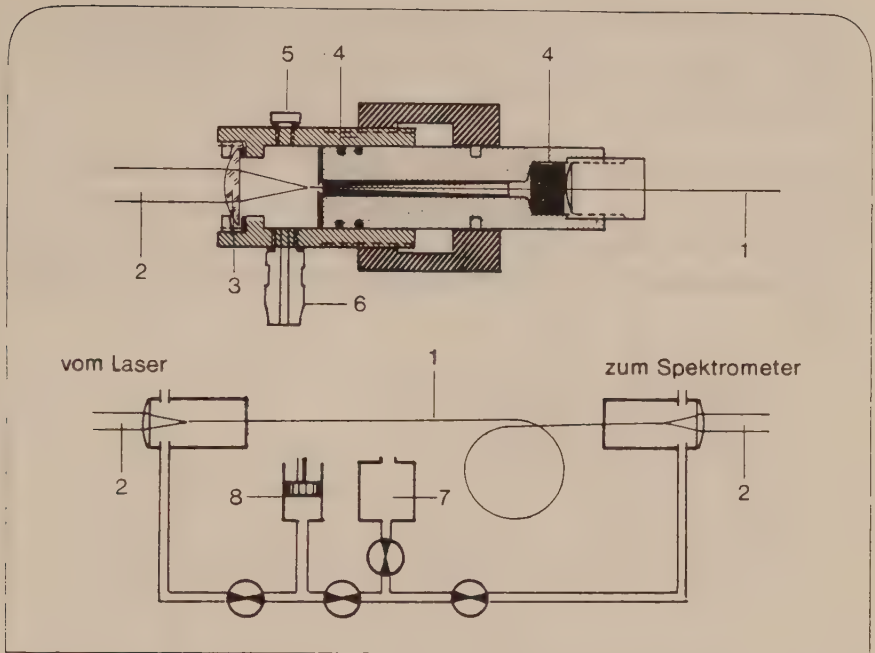


Bild 3.4 oben: Halterung der Kapillare
unten: Anordnung zum Füllen der Kapillare mit Probenflüssigkeit (schematisch)

(1) Kapillare, (2) Laserstrahl, (3) justierbare Linse zum genauen Einstellen des Laserfokus auf den Kapillareneingang, (4) Dichtungen, (5) Entlüftung, (6) Füllanschluß, (7) Vorratsbehälter für Probenflüssigkeit, (8) Pumpe

Die Probenflüssigkeit wurde unter einem Druck von ca. 1 bar in die Kapillare gepresst. Für Benzol betrug dabei die Füllzeit, bei 20 m Kapillarenlänge, etwa eine Stunde. Bei guter optischer Justierung war es möglich, ca. 300 mW Laserleistung in die Flüssigkeit zu fokussieren. Bei höheren Laserleistungen, bzw. bei nicht einwandfreier Justierung bildeten sich am Kapillareneingang winzige Dampfblasen. Ebenso konnten bei

nicht genügender Qualität der Kapillare im Innern derselben Dampfblasen entstehen, welche den Totalausfall der Anordnung verursachten.

Die gesamte Anordnung war auf einen in X- und Z-Richtung justierbaren Tisch montiert. Die Kapillarenhalterung auf der Spektrometerseite war, zur Erleichterung der Justierarbeit, separat in X- und Z-Richtung justierbar.

3.1.3. Erprobung der Anordnung

Um die Leistungsfähigkeit der Kapillarküvette zu demonstrieren, wurden Ausschnitte aus dem Ramanspektrum von Benzol aufgenommen. Bild 3.5 zeigt den Bereich von 3400 bis 5400 cm^{-1} (vergleiche auch Spektrum aus Ref. /28/). Der spektrale Bereich von 2000 cm^{-1} wurde in 10 Minuten bei einer Zeitkonstante von 0.25 s (begrenzt durch die Schreiberanstiegszeit) aufgenommen. Die Zählrate betrug 10^6 cps für Vollausschlag. Dies demonstriert sehr deutlich die enorme Verstärkung der Kapillarküvette, denn die im Bild 3.5 registrierten Ober- und Kombinationstöne konnten bisher in herkömmlicher Technik nicht beobachtet werden.

Um den Verstärkungsfaktor der Kapillarküvette abschätzen zu können, wurde das Ramanspektrum von Benzol im anti-Stokes-Bereich von 1300 bis 1900 cm^{-1} aufgenommen (Bild 3.6). Das Signal-Rausch-Verhältnis entspricht dem besten bisher bekannten Spektrum im Stokes-Bereich /29,30/, während das Intensitätsverhältnis $I_{\text{stokes}} / I_{\text{anti-stokes}}$ bei 1700 cm^{-1} etwa den Wert 2000 hat.

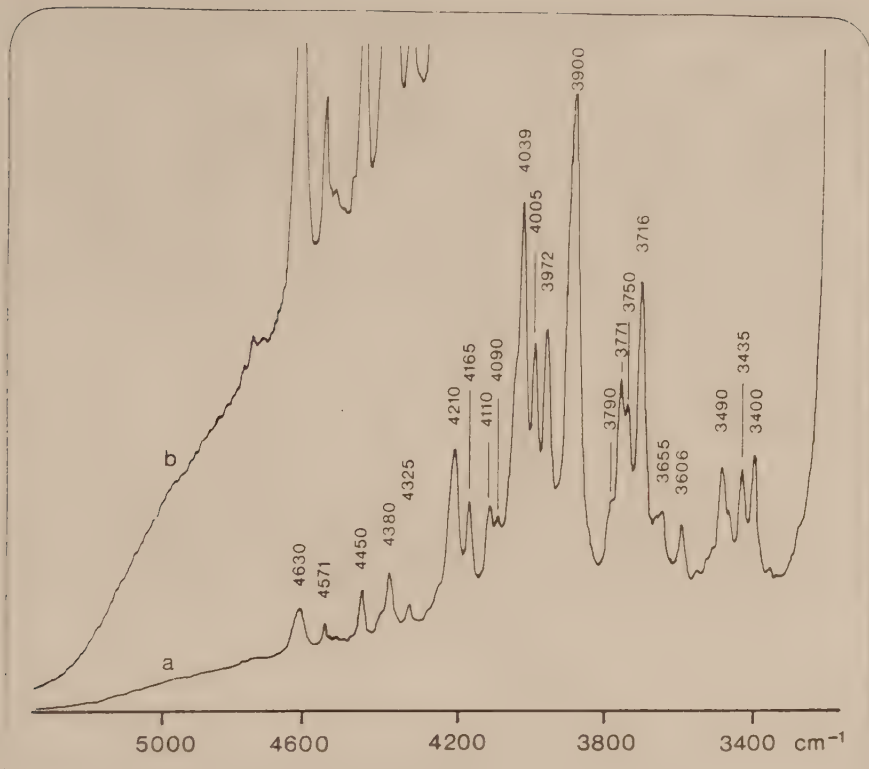


Bild 3.5 Ramanstreuung von Benzol in einer 20 m langen Kapillare. Laserleistung 200 mW bei 514.5 nm. Registriereschwindigkeit $200 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Spalt 6 cm^{-1} Zeitkonstante 0.25 s. Empfindlichkeit 10^6 cps (a) und $1.25 \cdot 10^5 \text{ cps}$ (b) für Vollauschlag. Um störende Laserstrahlung zu unterdrücken, wurde ein Schott-Filter RG5 verwendet.

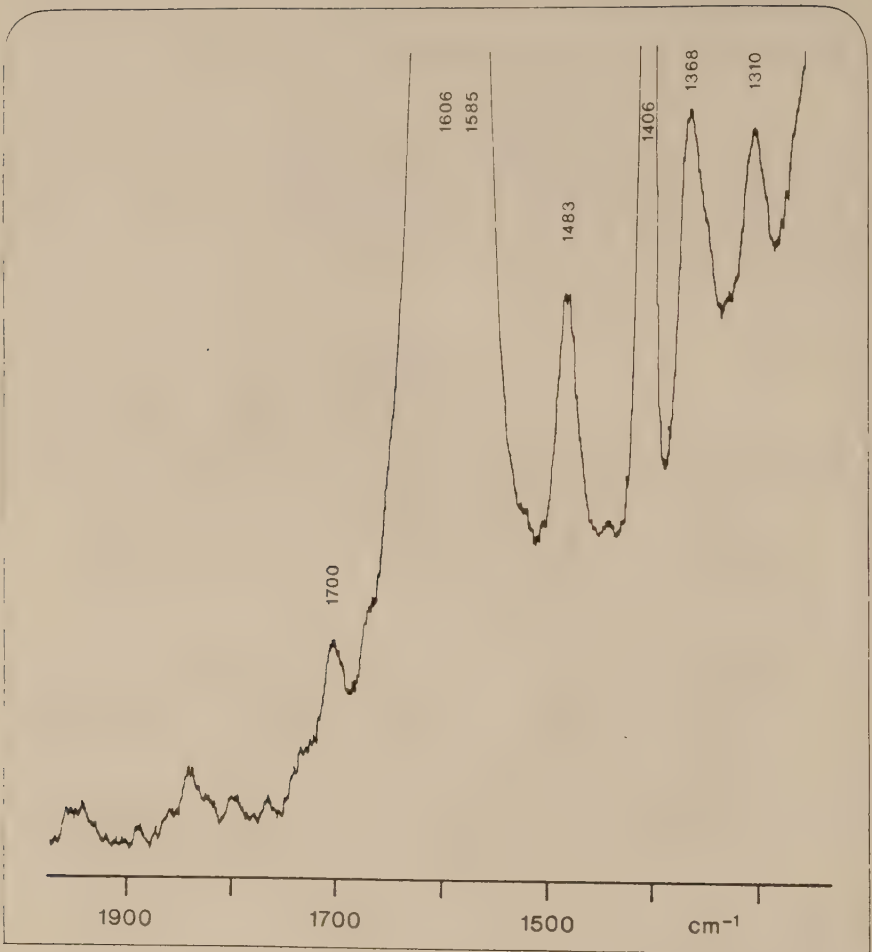


Bild 3.6 Ramanstreuung von Benzol im anti-Stokes Bereich (1300 - 1900 cm^{-1}). Laserleistung 200 mW bei 514.5 nm. Registriergeschwindigkeit 50 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$. Spalt 6 cm^{-1} . Zeitkonstante 1 s. Empfindlichkeit 10^4 cps für Vollausschlag. Die anti-Stokes Kombinationsschwingung bei 1700 cm^{-1} ist etwa 2000x schwächer als die entsprechende Stokes-Ramanlinie.

3.2. Die optische Vielkanal-Spektroskopie

Wie in zahlreichen Veröffentlichungen /31,32,33,34/ gezeigt wurde, kann die Nachweisempfindlichkeit durch Verbesserung auf der Probenseite, dem dispergierenden Element, sowie auf der Detektorseite ganz erheblich gesteigert werden. Bild 3.7 zeigt jedoch den entscheidenden Nachteil dieser Art der Einkanal-Registrierung.

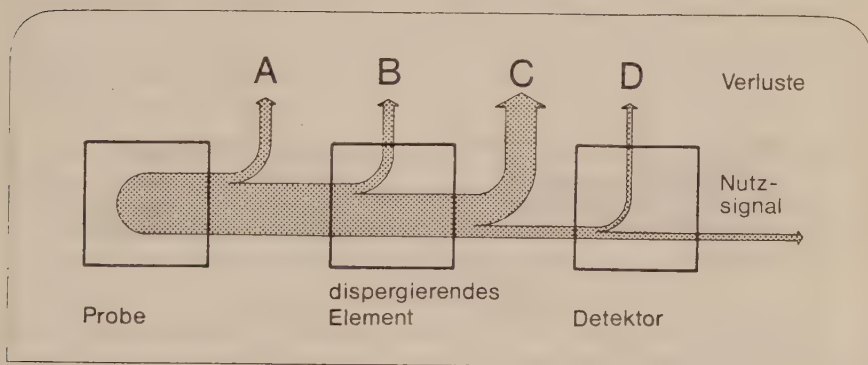


Bild 3.7 Informationsfluss beim Einkanalverfahren
Verluste: A auf der Probenseite
B im dispergierenden Element
C durch Einkanalregistrierung
D im Detektor

Der mit C bezeichnete Informationsverlust kann bei der Einkanal-Registrierung prinzipiell nicht verringert werden. Die Information C ist nämlich der überwiegende Teil des Spektrums, der gerade nicht zum Detektor gelangt, da dieser zu einer bestimmten Zeit nur ein spektrales Element erfassen kann.

Eine wesentliche Verbesserung gegenüber der herkömmlichen Registrierung kann nur erzielt werden, indem der Informationsverlust C ausgeschaltet wird. Dies ist gleichbedeutend mit einem Multiplex-Registrierungsverfahren, d.h. einer Anordnung zur simultanen Erfassung aller Spektralelemente mit einem Detektor. Im Bild 3.8 ist der Informationsfluss beim Multiplexverfahren schematisch dargestellt.

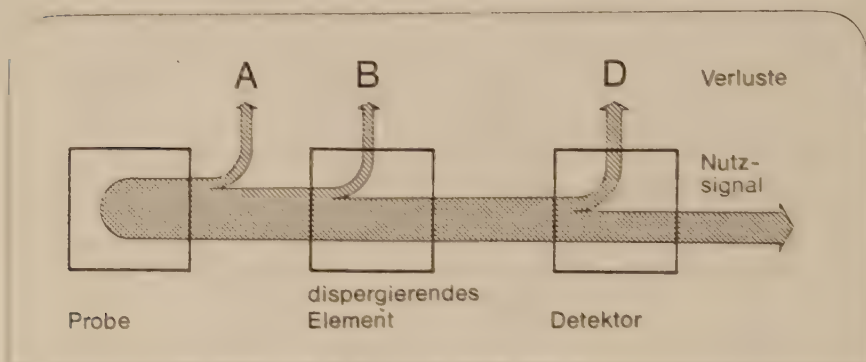


Bild 3.8 Informationsfluss beim Multiplexverfahren
Verluste: A auf der Probenseite
B im dispergierenden Element
D im Detektor

Auch heute basieren die meisten Geräte zur Spektralphotometrie im sichtbaren Spektralbereich noch auf der Einkanal-Registrierung. Eine Möglichkeit, n spektrale Elemente gleichzeitig zu erfassen, besteht darin, n separate Detektoren zu verwenden. Das Signal-Rausch-Verhältnis S/N wird dabei bei vorgegebener Messzeit um den Faktor n vergrößert. Eine solche Mehrkanalanordnung ist jedoch bei Verwendung hochempfindlicher Detektoren, wie z.B. Photomultipliern, für $n > 10$ meist

nicht mehr realisierbar; einmal wegen des Platzbedarfes der Detektoren, zum anderen auch wegen der enorm ansteigenden Kosten.

Um alle Spektralelemente simultan zu erfassen, ist es nötig, entweder neuartige Detektoren (Bildverstärker, Image-Dissector, Fernsehaufnahmegeräte in Verbindung mit elektronischer Datenspeicherung) oder moderne Methoden der Spektralanalyse in Verbindung mit Rechenanlagen zu verwenden.

3.2.1. Photographie

Die älteste und bekannteste Methode der optischen Vielkanal-Spektroskopie ist die Photographie. Heute hat die photographische Aufnahme von Spektren sehr an Bedeutung verloren, und überall dort, wo nur geringste Lichtintensitäten zur Verfügung stehen, wurde das Multiplexverfahren "Photographie" von Einkanal-Aufnahmetechniken mit photoelektrischen Sensoren völlig verdrängt.

Die photographische Platte zeigt im Vergleich zu einem Photomultiplier eine ganze Reihe von Nachteilen, die vom Multiplex-Vorteil nicht ausgeglichen werden können.

Die Quantenausbeute eines hochempfindlichen Filmes, z.B. Kodak IIa-O, beträgt im Bereich von 400 - 450 nm ca. 0.003 /35/, während die Quantenausbeute eines entsprechenden Photomultipliers ca. 0.3 erreicht /36/. In anderen Wellenlängenbereichen ist dieses Verhältnis noch mehr zugunsten des photoelektrischen Sensors verschoben.

Die photographische Aufnahme bietet bestenfalls eine Dynamik von 1:100 /35/. Demgegenüber besitzt ein Photomultiplier bei Verwendung einer geeigneten Auswertelektronik einen dynamischen Bereich von $1:10^8$ /37/.

Innerhalb des dynamischen Bereiches der Photoplatte ist die Schwärzung nicht linear von der Lichtintensität abhängig, während das Signal eines Photomultipliers über den gesamten Bereich von ca. acht Grössenordnungen linear von der einfallenden Lichtintensität abhängt /37/. Dieser lineare Zusammenhang ermöglicht ein problemloses Auswerten von Intensitätsmessungen.

Die Schwärzungskurve einer Emulsion ist in der Praxis nicht reproduzierbar. Streuungen bei der Herstellung der Platten, Alterungserscheinungen der Emulsion, mögliche unterschiedliche Temperaturen bei der Aufnahme und der Entwicklung und die Art sowie die Dauer der Entwicklung verändern die Schwärzung in Abhängigkeit von der Energie und der Intensität des einfallenden Lichtes.

Die Lichtausbeute einer Emulsion nimmt bei sehr geringen Lichtpegeln aufgrund des Schwarzschildeffektes stark ab, so dass bei Beleuchtungsstärken von einigen Photonen pro Sekunde auch bei sehr langen Belichtungszeiten keine Schwärzung mehr feststellbar ist. Der Grund hierfür ist in einer Regeneration der Keime zu suchen.

Die Emulsion Kodak IIa-0 ist gerade noch in der Lage, 50 000 in einer Minute auf einen Punkt im Spektralbereich von 350 bis 800 nm einfallende Photonen nachzuweisen. Dies entspricht einem 18^m Stern vom Spektral-

typ BOV, beobachtet mit einem 36" Teleskop. Durch Verlängerung der Belichtungszeit wird die Nachweissensitivität nur noch unwesentlich verbessert. Diesen Berechnungen wurden die Messungen von A.D.CODE /38/ zugrunde gelegt.

Letztlich bietet die photoelektrische Registrierung noch den Vorteil der Tastbarkeit und der einfachen digitalen Speicherung.

Zusammenfassend ergibt sich bei einem Vergleich zwischen Photoplatte und Photomultiplier bei geringen Lichtintensitäten etwa folgendes Bild 3.9

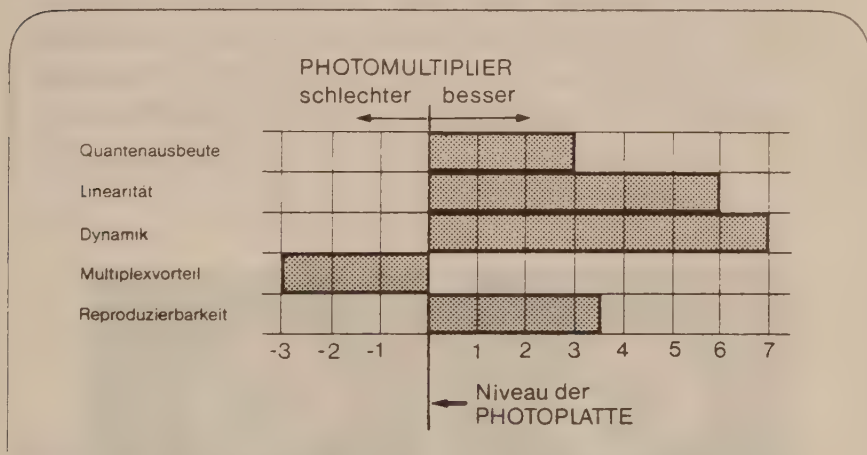


Bild 3.9 Photomultiplier in Relation zur Photoplatte bei geringen Lichtintensitäten.

3.2.2. Optronik

In diesem Abschnitt wird zunächst das Prinzip der optronischen Vielkanal-Spektroskopie dargelegt, sodann werden die wesentlichen optronischen Komponenten dieser Bildaufnahmetechnik untersucht.

3.2.2.1. Die Fernsehaufnahmetechnik - Registrieren von

Spektren mit Hilfe von Fernsehkameras

Seit vielen Jahren werden in der Astronomie elektronische Kameras anstelle photographischer Kameras erfolgreich eingesetzt (39,40,41). Die Fernsehaufnahmeröhre ist wie die Photoplatte ein typischer Vielkanal-detektor und bietet zudem die Vorteile der photoelektrischen Registrierung. Bild 3.10 zeigt Aufnahmen des Ringnebels M 57 im Sternbild Leier. Die Belichtungs-

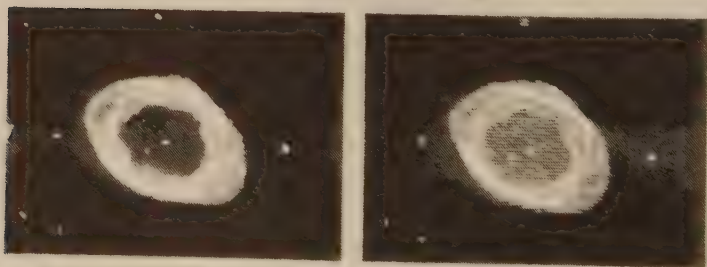


Bild 3.10 Ringnebel M 57: aufgenommen mit dem 10"-Teleskop des McDonald Observatoriums
links: Photographisch registriert in 10 Minuten
rechts: Photoelektrisch registriert in 0,1 Sekunden

zeit bei der linken Aufnahme betrug 1200 Sekunden auf Kodak IIa-O. Die rechte Aufnahme wurde mit einer Fernsehkamera gewonnen. Die Belichtungszeit betrug hier 0.2 Sekunden /42/.

Ersetzt man die Photoplatte in der Brennebene eines Spektrographen durch eine Fernsehaufnahmeröhre, so darf man denselben Zuwachs an Nachweisempfindlichkeit erwarten. Auf einem Monitor kann man das so verstärkte Spektrum betrachten. Da die Fernsehkamera das gesamte Bild bzw. Spektrum in 40 ms einmal abtastet, zeigt der Monitor 25 mal pro Sekunde dasselbe Spektrum mit einer Integrationszeit von je 40 ms. Um sehr schwache Linien des Spektrums zu erkennen, ist jedoch eine längere Integrationszeit nötig, entsprechend einer längeren Belichtung beim photographischen Film. Photographiert man das Monitorbild mit einer Belichtungszeit von 1 s, so gelangt auf den Film die von der Kameraröhre verstärkte optische Information während dieser Zeit; d.h. der Film integriert die Information von insgesamt 25 Fernsehbildern.

Weit eleganter als diese photographische Integration ist jedoch die Integration und Speicherung der Information in einem elektronischen Speicher.

Das zu speichernde Spektrum ist oben in Bild 3.11 zu sehen. Die gestrichelten Linien sollen sehr geringe Intensität andeuten. Die Fernsehkamera wird nun so justiert, dass der Abtaststrahl parallel zu den Spektrallinien verläuft. Nach jedem Zeilendurchlauf gibt die Kamera ein analoges Signal ab, welches nach Digitalisierung in den zugehörigen Kanal eines Kern- oder Halbleiterspeichers gezählt wird. Die Kanalnummer des



Bild 3.11 Abtastung des Spektrums durch die Fernsehkamera und Speicherung der Information im Kernspeicher.

Speichers wird synchron zur Zeilenabtastung jeweils um 1 erhöht, so dass die digitale Information der i -ten Fernsehzeile in die i -te Kanalnummer des Speichers gelangt. Bild 3.11. verdeutlicht diese Vorgänge. Aus Gründen der Übersicht sind in Bild 3.11 lediglich 10 Fernsehzeilen dargestellt. Tatsächlich kann die Fernsehaufnahmeröhre 625 Zeilen (CCIR-Norm) abtasten. Wie jedoch noch gezeigt wird liefert die Fernsehkamera bei dem weiter unten beschriebenen Einsatz 312 spektrale Elemente.

Bild 3.12 zeigt den Effekt der Integration im Kernspeicher. Nach jedem vollständigen Durchlauf eines Fernsehbildes beginnt der Abtaststrahl wieder bei Zeile 1 und addiert die Information bei diesem Durchlauf zur bereits gespeicherten Information der entsprechenden Speicherkanäle.

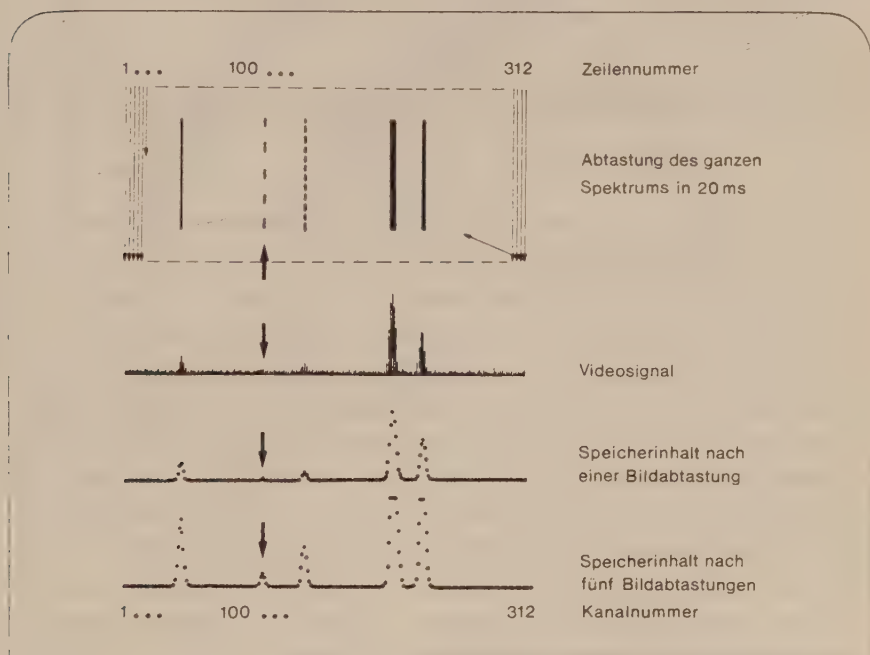


Bild 3.12 Bildintegration im Kernspeicher

Da sich der Abtaststrahl in $64 \mu\text{s}$ über eine Zeile bewegt und erst nach 20 ms diese Zeile erneut abfragt, ist eine Zwischenspeicherung der Information in der Aufnahmeröhre selbst nötig. Die Art dieser Zwischen-

speicherung ist bei den verschiedenen Typen von Aufnahmeröhren sehr unterschiedlich.

Nachdem nun das Prinzip dieser Multiplextechnik klar ist, sollen im folgenden Abschnitt zwei hochempfindliche Röhrentypen, nämlich das SEC- und das SIT-Rohr, hinsichtlich ihrer Funktionsweise, Eigenschaften und Eignung geprüft werden.

3.2.2.2. Geeignete Aufnahmeröhren und deren prinzipielle

Funktionsweise

Für die Registrierung geringster Lichtmengen kommen nur solche Aufnahmeröhren in Frage, welche wie der Photomultiplier nach dem Prinzip des äusseren Photoeffektes arbeiten, denn Röhren, welche den inneren Photoeffekt ausnützen, sind um 3 bis 6 Grössenordnungen unempfindlicher /43/. Damit scheidet das bekannte Vidicon aus. Es bleiben die Grundtypen SEC- und SIT-Aufnahmerohr, Image-Isocon und Super-Orthicon. Bei den beiden letzten Typen handelt es sich um Returned-Beam-Aufnahmeröhren. Diese Röhrentypen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet und sollen deshalb auch nicht näher besprochen werden. Bild 3.13 zeigt einen Vergleich der fünf Grundtypen.

Die prinzipielle Funktionsweise der SEC- und SIT-Röhre wird am Bild 3.14 erklärt. Die von links einfallenden Photonen setzen aus dem Photokathodenmaterial Elektronen frei. Diese Elektronen werden stark beschleunigt und auf das Target abgebildet. Im Target entsteht durch spezielle Mechanismen, hierin unterscheiden sich SEC und SIT, ein Ladungsbild. Dabei erzeugt ein einfallendes

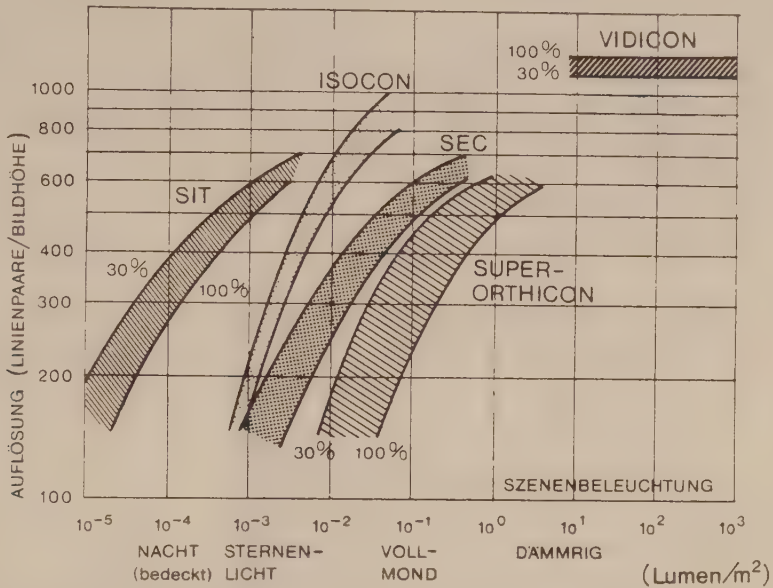


Bild 3.13 Auflösung der fünf Fernsehaufnahmeöhregrundtypen in Abhängigkeit von der Szenenbeleuchtung
 Abbildung: f:1.0
 Bilddurchmesser: 40 mm
 Szenenreflektivität: 50 %
 Szenenkontrast: 100-30 %

Photoelektron aufgrund seiner Energie von ca. 8 keV ein entsprechend verstärktes Ladungsbild. Dieses Ladungsbild wird vom Abtaststrahl neutralisiert, wodurch ein Stromimpuls proportional der einfallenden Lichtmenge an der Targetelektrode abgenommen werden kann.

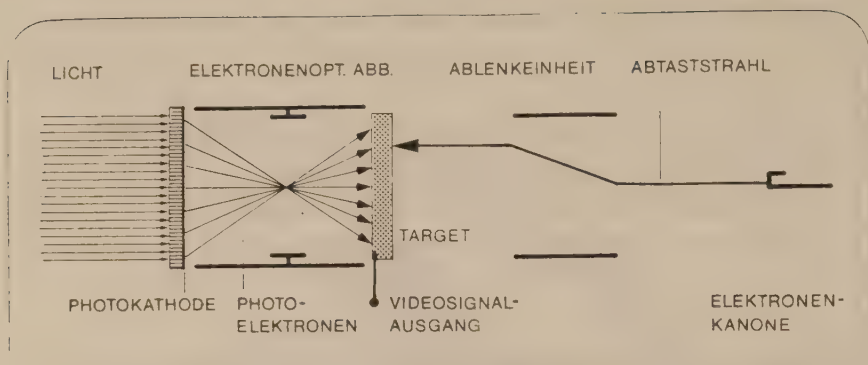


Bild 3.14 Schematische Darstellung der SEC- und SIT-Aufnahmeröhre

3.2.2.3. Die SEC-Aufnahmeröhre

Das SEC-Target, siehe Bild 3.15, besteht aus einer etwa 60 nm dicken Al_2O_3 -Membrane, welche dem Target die erforderliche Stabilität verleiht. Darauf ist eine 50 nm dicke Al-Schicht aufgedampft. Diese Schicht ist die Signalelektrode. Anschliessend folgt eine 15 μm dicke, sehr poröse KCl-Schicht. Das Schichtvolumen hat 98 - 99 % Vakuumanteil. Etwa 0.5 mm von der KCl-Schicht entfernt befindet sich das Bremsnetz.

An die Al-Schicht wird eine Spannung von ca. 20 V angelegt, während die Oberfläche der KCl-Schicht durch den Abtaststrahl auf Kathodenpotential, also 0 V gehalten wird.

Die Photoelektronen erreichen das Target mit einer Energie von ca. 8 keV und durchdringen die Al_2O_3 -Membrane sowie die aufgedampfte Signalelektrode. Beim Durchlaufen der KCl-Schicht verlieren die Photoelektro-

nen den grössten Teil ihrer Energie durch Erzeugung von Sekundärelektronen im KCl. Die KCl-Nadeln der Schicht haben eine durchschnittliche Dicke von 10 nm. Dies ist klein im Vergleich zur freien Weglänge der niederenergetischen Sekundärelektronen im KCl, so dass eine hohe Wahrscheinlichkeit für einen Austritt ins Vakuum

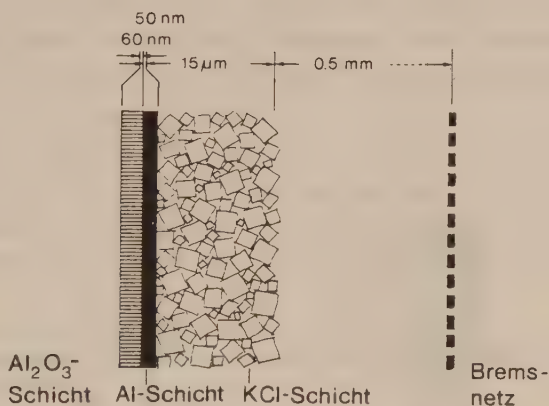


Bild 3.15 Aufbau des SEC-Targets

besteht. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes wandern die Sekundärelektronen zur Signalelektrode. Die Bewegung der Elektronen zur Signalelektrode verursacht in der KCl-Schicht ein positives Ladungsbild, welches in der räumlichen Verteilung sowie der Intensität dem optischen Eingangssignal auf der Photokathode entspricht. Sobald der Abtaststrahl über die KCl-Schicht streicht, werden die positiv geladenen Gebiete auf Kathodenpotential aufgeladen. Dieser Ladestrom

ist kapazitiv an die Signalelektrode gekoppelt, wodurch ein Strom über den Arbeitswiderstand eine Spannung erzeugt, die nach entsprechender Verstärkung das Video-Signal ergibt. Die Verstärkung des Targets ist das Verhältnis der vom Primärelektronenstrom im Target frei gesetzten Ladung zur Ladung der Primärelektronen.

Durch Elektronen, welche die Oberfläche der KCl-Schicht verlassen, wird die Verstärkung des Targets weiter erhöht. Bei hoher Lichtintensität wird durch diesen mit I_{TSE} bezeichneten Strom jedoch das elektrische Feld

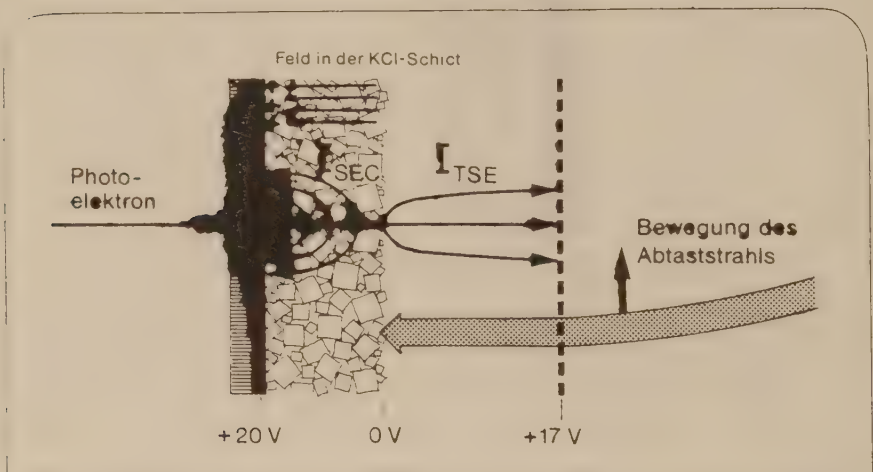


Bild 3.16 Funktionsweise des SEC-Targets

innerhalb der Schicht verringert und unter Umständen sogar umgepolt, was eine Zerstörung der Schicht bewirken kann. Um dies zu verhindern, ist nahe an der Schichtoberfläche ein Bremsnetz mit einem Potential von 17 V

angebracht. Somit wird erreicht, dass die Zahl der austretenden Elektronen begrenzt bleibt. Insgesamt erreicht das SEC-Target eine etwa 100-fache Verstärkung. Bild 3.16 verdeutlicht diese Vorgänge.

Wie weiter oben erwähnt wurde, muss das Target das Ladungsbild speichern können, bis der Abtaststrahl die Information ausliest. Diese Speicherung wird vom SEC-Target hervorragend erfüllt. Die KCl-Schicht ist dank ihres spezifischen elektrischen Widerstandes von $10^{17} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ in der Lage, die positiven Ladungsbilder selbst über Tage zu speichern. Wie die Photoplatte kann das SEC-Target bei Belichtung die Information integrieren. Diese Integrationszeit ist jedoch bei sehr geringen Lichtintensitäten durch den Dunkelstrom der Photokathode auf einige Sekunden begrenzt /44,45/.

3.2.2.4. Die SIT-Aufnahmeröhre

Der Aufbau des SIT-Targets soll am Bild 3.17 erläutert werden. Bei der Herstellung des SIT-Targets macht man sich die hochentwickelte Technologie der Herstellung integrierter Schaltkreise zunutze. In ein $15 \mu\text{m}$ dickes Plättchen n-leitenden Silizium-Substrates sind pro Quadratzentimeter 250 000 durch SiO_2 -Stege getrennte p-leitende Zonen eindiffundiert, welche zusammen mit dem n-leitenden Trägersubstrat Halbleiterdioden bilden. Diese einzelnen Dioden - daher auch die Bezeichnung "Multi-Dioden-Target" - sind mit einem $0.5 \mu\text{m}$ dicken Widerstandsfilm sehr geringer Leitfähigkeit überzogen. Die dem Abtaststrahl abgewandte Seite trägt als Signalelektrode eine n^+ -Schicht.

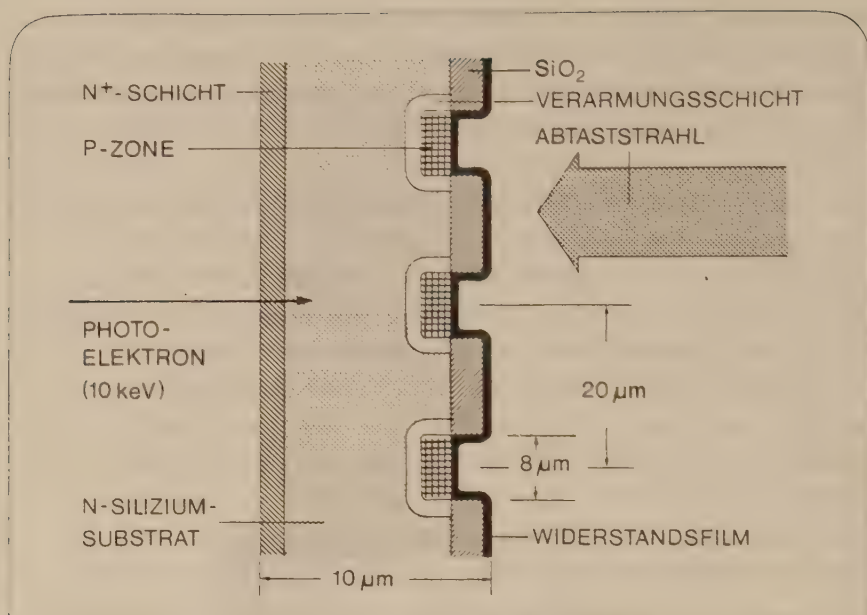


Bild 3.17 Aufbau des SIT-Targets

Die Funktionsweise des SIT-Targets soll am Bild 3.18 erläutert werden. Die Targetelektrode wird auf ein positives Potential von 15 Volt gelegt, während die Oberfläche auf der Abtastseite durch den Elektronenstrahl auf Kathodenpotential, also 0 Volt, gehalten wird. Somit sind alle Dioden des Multi-Dioden-Targets gesperrt. Die von der Photokathode kommenden Primärelektronen treffen mit einer Energie von ca. 10 keV auf das Target und erzeugen beim Durchdringen des n-leitenden Siliziums Elektronen-Loch-Paare. Während die Elektronen im Substrat bleiben, diffundieren die positiven Ladungen in die Verarmungsschicht zu den p-dotierten Inseln und erhöhen dort das Potential

proportional zur Intensität des einfallenden Lichtes zum zugeordneten Bildpunkt auf der Photokathode. Beim folgenden Abtastprozess werden Elektronen angelagert, und das Oberflächenpotential fällt auf Kathodenpotential zurück. Die p-n-Übergänge sind wieder gesperrt. Der dabei entstehende Stromimpuls verursacht über den Arbeitswiderstand der Targetelektrode des Video-Signal.

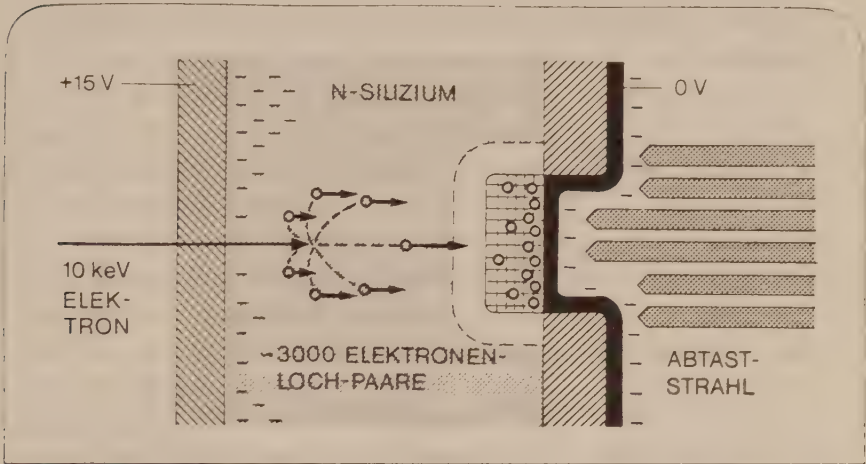


Bild 3.18 Funktionsweise des SIT-Targets

Da für die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares das Primärelektron 3.4 eV liefern muss, ergibt sich für das SIT-Target bei 10 kV Beschleunigungsspannung eine theoretische Verstärkung von 3000. Durch Rekombination gehen ca. 15 % der positiven Ladungen verloren, so dass die Verstärkung im Target bei 2500 liegt.

Damit sich durch zu starken Lichteinfall in bestimmten Gebieten die Dioden gegenüber benachbarten Dioden nicht zu stark aufladen, und das Target dadurch irreversiblen

Schaden nimmt, gleichen sich diese extremen Ladungen über den Widerstandsfilm aus.

Im Gegensatz zum SEC-Target, das sich durch fehlenden Dunkelstrom auszeichnet, muss beim SIT-Target der stark mit der Temperatur ansteigende Sperrstrom der Dioden in Kauf genommen werden.

Die Speichereigenschaften des SIT-Targets bleiben ebenfalls weit hinter denen des SEC-Targets zurück. Während dort die Speicherung über Tage möglich ist, verliert das Multi-Dioden-Target zwischen zwei Abtastvorgängen etwa 70 % der erzeugten Ladung /46,47/.

Mit den beiden besprochenen Aufnahmeröhren ist es möglich, in "dunkelster Nacht" (kein Mond, Himmel zu 8/8 bedeckt) noch gut aufgelöste Aufnahmen der Szenerie im Freien zu machen (siehe auch Bild 3.13). Die Restbeleuchtung beträgt selbst bei "dunkelster Nacht" noch mindestens $5 \cdot 10^7$ Photonen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ im sichtbaren Spektralbereich. Die Fernsehkameras sind jedoch nicht in der Lage, einzelne Quanten zu detektieren. Doch ist gerade diese Forderung zu erfüllen, wenn man optische Signale in der Grössenordnung von einigen Photonen pro Sekunde registrieren will. Um die Fernsehaufnahmetechnik in diesem Bereich der Spektroskopie einsetzen zu können, wird der Aufnahmeröhre ein Verstärker vorgeschaltet, der einfallende Quanten vervielfacht, so dass diese im Video-Signal erkennbar werden. Dabei muss natürlich die räumliche Zuordnung der verstärkten Information zur einfallenden erhalten bleiben.

In den beiden folgenden Abschnitten werden zwei Vertreter dieser Bildverstärker, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, besprochen.

3.2.2.5. Bildverstärker

Um die Funktionsweise eines Bildverstärkers analysieren zu können, wird ein Funktionsdiagramm mit vier verschiedenen logischen Funktionseinheiten aufgestellt. Bild 3.19 zeigt dieses Diagramm, das sich aufgliedert in:

- Photon-Elektron-Converter PEC
- Elektronenoptik EO
- Verstärker V
- Elektron-Photon-Converter EPC

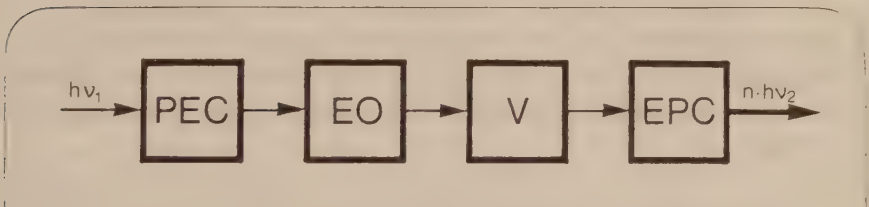


Bild 3.19 Funktionsdiagramm eines Bildverstärkers

Trifft auf den Photon-Elektron-Converter PEC ein Photon mit der Energie $E = h \cdot \nu_1$, so wird es mit der Wahrscheinlichkeit $W_1(\nu_1)$ in ein Elektron umgewandelt. Die Elektronenoptik EO bildet dieses Elektron auf den Eingang des Verstärkers V ab. Am Ausgang des Verstärkers erscheint die Ladung:

$$Q = W_1(\nu_1) \cdot c \cdot v \cdot e_0,$$

wobei c der Sammlungsgrad (collection efficiency) und v der Verstärkungsfaktor des Verstärkers sind; e_0 ist die Elementarladung. Die Ladung wird vom Elektron-Photon-Converter mit der Wahrscheinlichkeit $W_2(\nu_2)$ in n Photonen der Energie $h \cdot \nu_2$ umgewandelt. Man erhält am Ausgang des Bildverstärkers für ein einfallendes Photon der Frequenz ν_1 eine Anzahl n Photonen der Frequenz ν_2 .

$$n(\nu_2) = W_1(\nu_1) \cdot W_2(\nu_2) \cdot c \cdot v$$

Als Photon-Elektron-Converter (Photokathode) werden üblicherweise dieselben Materialien und Technologien verwendet, die man bei Photomultipliern erfolgreich benutzt.

Die Elektronenoptik bildet die aus der Photokathode freigesetzten Elektronen auf den Eingang des Verstärkers ab. Es sind dabei drei mögliche Anordnungen realisiert worden.

- "Proximity" -Fokus-Typ
- Abbildung durch magnetische Linse (in dieser Arbeit nicht verwendet)
- Abbildung durch elektrostatische Linse.

Beim "Proximity" - Fokus-Typ wird auf eine Elektronenoptik im herkömmlichen Sinn verzichtet. Photokathode und Verstärkereingang sind etwa 1.5 mm voneinander getrennt. Dem anliegenden starken elektrischen Feld folgen die Elektronen von der Kathode ausgehend in engen parabolischen Bahnen bis zum Verstärkereingang.

Die Streuung der Elektronen wird durch die kurze Transitzeit von ca. 2 ns sehr klein (Bild 3.20).

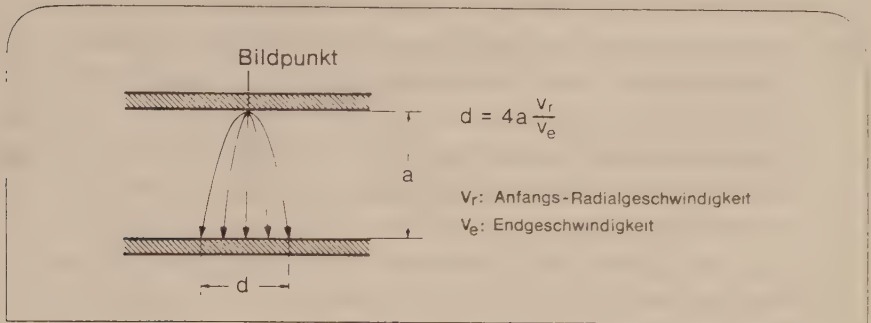


Bild 3.20 Prinzip des "Proximity"-Fokus

Die magnetische Fokussierung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, wird durch die Überlagerung eines axialen magnetischen Feldes mit einem longitudinalen elektrischen Feld zwischen Photokathode und Verstärkereingang erzielt. Es wird eine hohe Auflösung erreicht, die Methode erfordert aber einen beträchtlichen apparativen Aufwand.

Wegen der Einfachheit der Handhabung ist die elektrostatische Abbildung die gebräuchlichste Anordnung bei Bildverstärkerröhren. Wie beim Elektronenmikroskop überlagert man ein radialsymmetrisches Feld mit einem longitudinalen Feld. Um die hierbei unvermeidliche starke sphärische Aberration und den Astigmatismus zu verringern, werden die Oberflächen der Photokathode und des Verstärkereinganges konkav ausgebildet. Die sich hieraus ergebenden Schwierigkeiten beim Abbilden

der Eingangsinformation sowie der verstärkten Ausgangsinformation werden durch Fiberoptiken umgangen.

Die Verstärker basieren auf zwei Grundprinzipien. Einmal verwendet man die Erscheinung der Kathodolumineszenz, zum anderen die Sekundärelektronenvervielfachung.

Im ersten Fall lässt man Elektronen mit einer Energie von 10 bis 15 keV auf einen Phosphorschirm auftreffen. Dort werden pro Elektron 1000 bis 5000 Photonen erzeugt. Da jedoch mit etwa 10 % Quantenausbeute der Photokathode gerechnet werden muss, und nur ein Teil der erzeugten Photonen zum Phosphorschirm gelangt, erreicht man eine etwa 50-fache Verstärkung. Bild 3.21 zeigt einen elektrostatischen Bildverstärker mit Phosphorschirm.

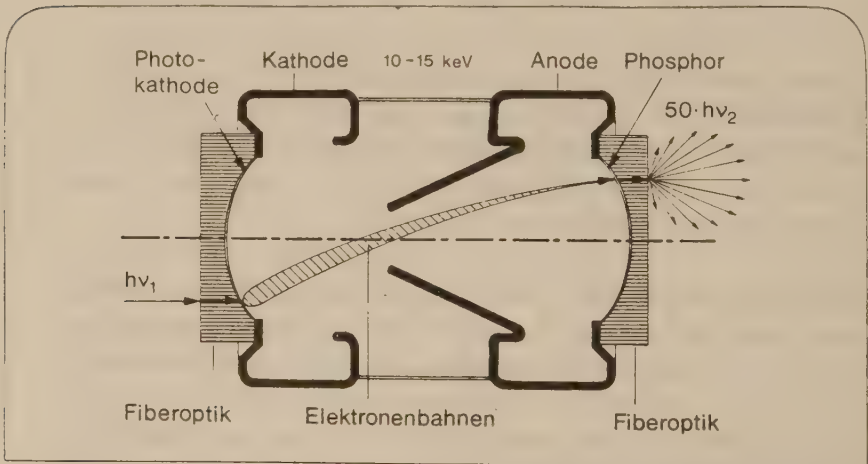


Bild 3.21 Verstärkerstufe eines elektrostatischen Bildverstärkers

Die Vielkanalverstärker, auch "multi-channel-plates" (MCP) genannt, verwenden das Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung. Die Kanalplatte besteht aus sehr vielen hohlen Glaszylindern von etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser und etwa 1 mm Länge. Die Innenseite der Zylinder ist mit einer schwach leitenden Schicht belegt. Der Widerstand eines einzelnen Kanals beträgt ca. 10^9 Ohm /48/. Auf die Endflächen der Kanalplatte sind dünne Metallelektroden aufgedampft. Legt man an diese Elektroden eine Spannung von ca. 1 kV, so folgen eintreffende Primärelektronen dem axialen Feld und befreien beim Aufprall auf die innere Beschichtung Sekundärelektronen,

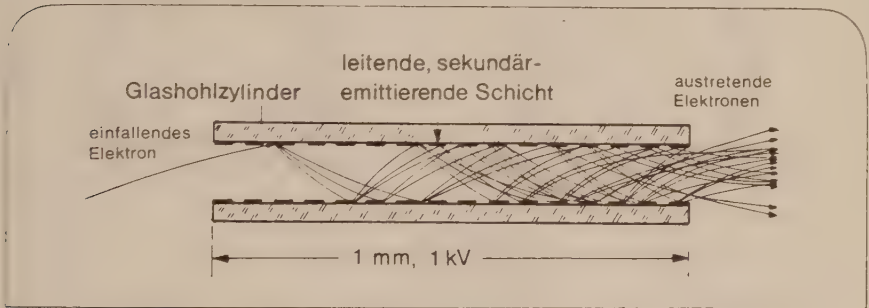


Bild 3.22 Prinzip des Channel-Multipliers

die sich durch wiederholte Reflexion an der Wandung lawinenartig verstärken (Bild 3.22). Um eine bessere Wirkung zu erzielen, wird die Längsachse der MCP etwas gegen die Richtung der einfallenden Elektronen gedreht /48,49/.

Der Elektronen-Photon-Converter besteht gewöhnlich aus einem Phosphorschirm. Die aufprallenden energie-

reichen Elektronen bewirken ein spezifisches Leuchten der Schicht (Kathodolumineszenz).

Die beschriebenen Prinzipien von Bild 3.19 lassen sich zu verschiedenen Bildverstärkertypen kombinieren. Man bezeichnet Bildverstärker, deren Verstärkungsmechanismus nur auf der Kathodolumineszenz beruht, als 1. Generation, solche mit MCP als 2. Generation. Bild 3.23 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Typen.

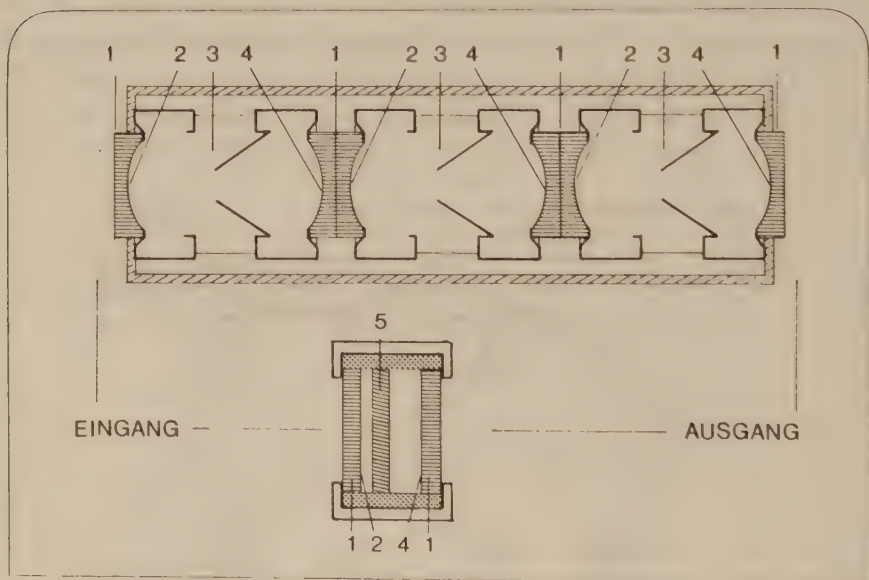


Bild 3.23 oben: 3-stufiger Bildverstärker der 1. Generation
unten: Proximity-focused Multi-Channel-Plate (MCP)
(1) Faseroptik, (2) Photokathode, (3) elektronenoptische Abbildung, (4) Phosphor, (5) MCP

Beim dreistufigen Bildverstärker der 1. Generation beträgt die Verstärkung etwa 30 000 footlambert pro

footcandle. Die Auflösung erreicht im Zentrum 23 lp/mm (Linienpaare pro Millimeter) und nimmt, wie die Verstärkung, zum Rand hin stark ab. Ausserdem zeigt die Röhre eine beträchtliche kissenförmige Verzeichnung.

Die proximity focused MCP sollte mit Rücksicht auf ihre Lebensdauer mit einer maximalen Verstärkung von ca. 5000 footlambert pro footcandle betrieben werden. Die maximal mögliche Verstärkung liegt bei 50 000. Die Eingangsinformation wird verzeichnungsfrei mit einer Auflösung von etwas über 20 lp/mm wiedergegeben. Eine Gate-Elektrode gestattet, die Verstärkung durch Anlegen eines entsprechenden Potentials innerhalb 100 ns anzubzw. abzuschalten.

3.2.2.6. Image-Dissector und Smoothing-Dissector

Die Kombination von Bildverstärkern mit hochempfindlich speichernden Fernsehaufnahmeröhren gestattet den Nachweis einzelner Lichtquanten. Der Aufbau und die Erprobung einer solchen Apparatur sowie deren Anwendung in der Raman-Spektroskopie werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit kein Smoothing-Dissector verwendet werden konnte, soll seine Funktionsweise hier kurz dargelegt werden, denn diese Anordnung dürfte in der optischen Vielkanal-Spektroskopie künftig eine wesentliche Bedeutung finden.

Der Smoothing Dissector ist die Kombination eines Bildverstärkers mit einer Farnsworth- oder Dissectorröhre. Die Dissectorröhre hat kein Speichervermögen und ist deshalb in der Fernstechnik in Vergessenheit geraten (1936 wurden bei den Olympischen Spielen in Berlin

Dissectorröhren eingesetzt). Die Funktionsweise soll am Bild 3.24 erklärt werden.

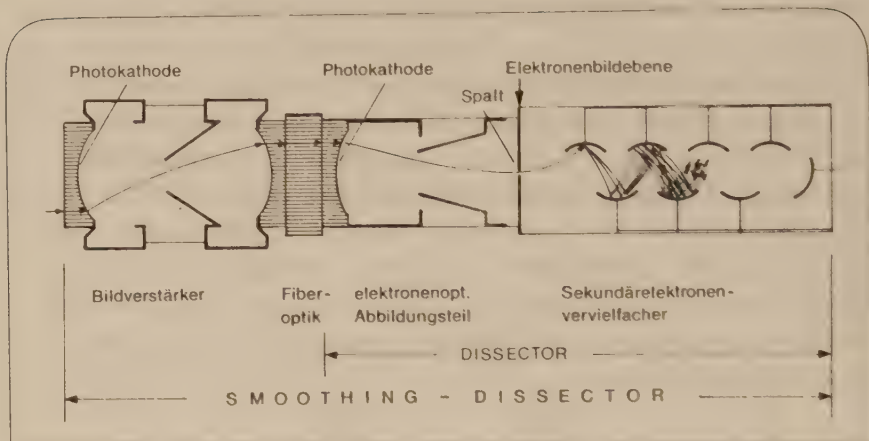


Bild 3.24 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise des Smoothing-Dissectors

Der Bildverstärker funktioniert in der bekannten, oben beschriebenen Weise. Die vom Bildverstärker erzeugten n Photonen pro Primärelektron gelangen über eine Fiber-optik auf die Photokathode der Dissectorröhre. Durch eine Elektroenoptik wird in einer bestimmten Ebene im Innern der Röhre ein scharfes Elektronenbild gewonnen. Setzt man in diese Bildebene einen schmalen Spalt als Blende, so gelangen nur solche Elektronen in den Vervielfacherteil, die vom äquivalenten Bildpunkt der Dissector-Photokathode stammen. Zusätzliche Ablenkfelder ziehen das Elektronenbild rasch an der Blende vorbei und tasten somit das gesamte Eingangsbild ab. Man vermisst hier das notwendige Prinzip der Zwischenspeicherung. Diese wird vom Phosphor des

Bildverstärkers übernommen. Die Kathodolumineszenz ist durch eine gewisse Halbwertszeit charakterisiert, d.h. die frei werdenden Photonen werden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander mit einer Halbwertszeit von einigen ms emittiert. Während dieser Zeit tastet der Dissector die Photokathode ab; es genügt der Nachweis eines einzigen Photons aus den nacheinander am Bildpunkt eintreffenden Photonen, um das Primärphoton zu erfassen.

Um den Gewinn des Smoothing-Dissectors numerisch abzuschätzen, betrachten wir einen rasch abtastenden Dissector, wobei die Verweilzeit Δt auf einem spektralen Element gegeben ist durch

$$\Delta t = \frac{T}{N}.$$

T ist die Zeit für den Abtastvorgang über die gesamte Kathodenfläche. N ist die Zahl der spektralen Elemente, gegeben durch das Auflösungsvermögen des Dissectors bzw. Bildverstärkers. Die Bedingung "rasch abtastend" ist so zu verstehen, dass die Verweilzeit Δt auf einem spektralen Element kleiner ist als das mittlere Zeitintervall τ/n zwischen den einzelnen Photoemissionen einer vom Primärelektron getriggerten Photonengruppe, bestehend aus n Photonen am Bildverstärkerausgang. Das heisst:

$$\Delta t < \frac{\tau}{n}.$$

Dies bedeutet, dass in der Regel vom Dissector während der Verweilzeit Δt auf einem spektralen Element höchstens ein Photon der ausgelösten Photonengruppe erfasst wird.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Dissector ohne smoothing (os) ein Primärphoton nachweist, ist gegeben durch

$$p(os) \cong \frac{\Delta t}{T},$$

während die Wahrscheinlichkeit, mit vorgeschaltetem Bildverstärker (mit smoothing (ms)) das Primärphoton zu detektieren, n mal so hoch ist, also

$$p(ms) = \frac{n \cdot \Delta t}{T} = n \cdot p(os).$$

Die Beobachtung eines Spektrums mit dem Dissector allein ist äquivalent mit einer Einkanalregistrierung mittels Photomultiplier, denn es ist gleichgültig, ob das gesamte Spektrum auf der Dissector-Kathode abgetastet wird, oder ob das Spektrum am Austrittsspalt eines Spektrometers am Photomultiplier vorbeigefahren wird. Mit der Smoothing-kamera wird die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu erfassen, um den Verstärkungsfaktor n des Bildverstärkers erhöht. Das Signal-Rausch-Verhältnis steigt um den Faktor $\sqrt{n}$. Diese Steigerung wird begrenzt durch das Auflösungsvermögen der Anordnung, wobei zu bemerken bleibt, dass das Auflösungsvermögen der Dissectorröhre mit 80 lp/mm die meisten photographischen Platten übertrifft.

3.2.3. Experimentelle Anordnung und Erprobung

3.2.3.1. Blockschaltbilder der experimentellen Anordnung

Bild 3.25 zeigt das Blockschaltbild der Anordnung für die Registrierung von Ramanspektren mit einem kontinuierlichen Laser. Das Ramanlicht von der Probe wird

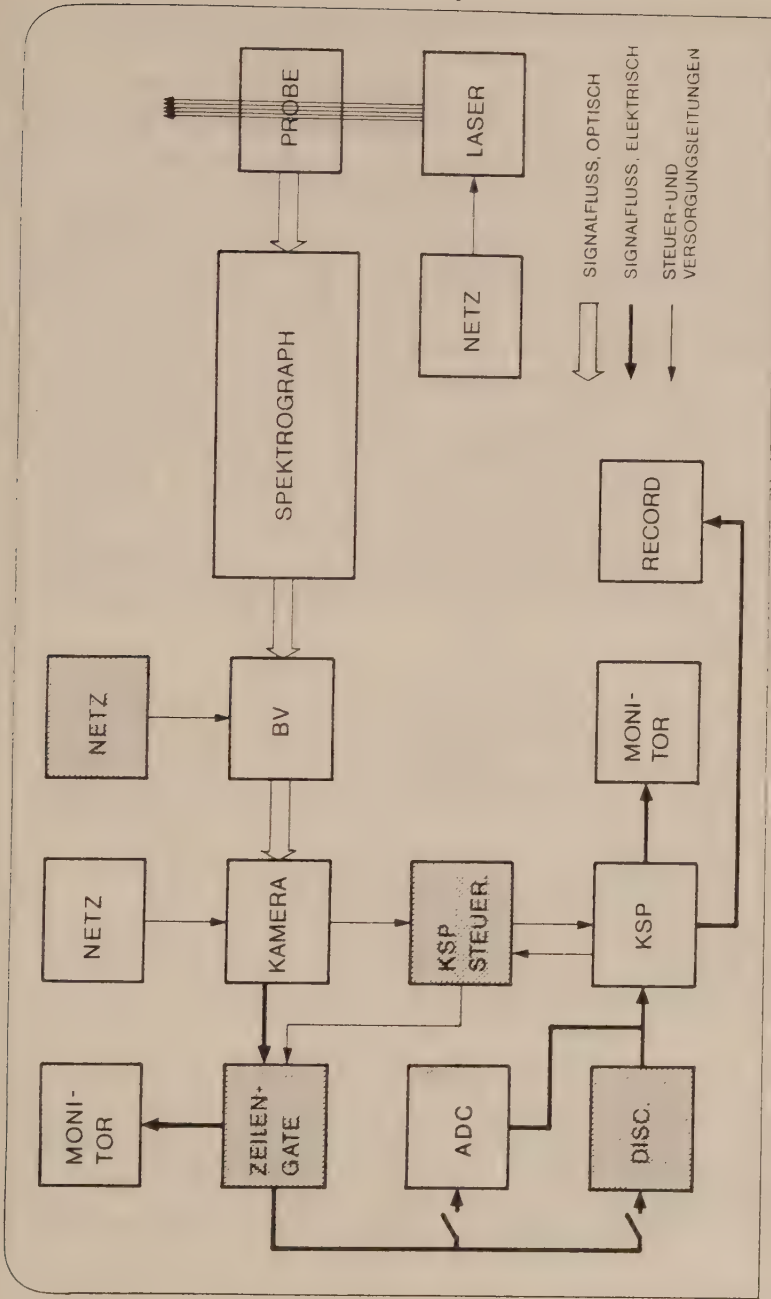


Bild 3.25 Blockschaltbild der Anordnung bei Verwendung kontinuierlicher Laser

auf den Eintrittsspalt des Spektrographen UF 76 der Firma Coderg abgebildet. Der Eingang des Bildverstärkers (BV) befindet sich in der Austrittsbrennebene des Spektrographen. Das auf den Phosphor abgebildete verstärkte Spektrum wird über zwei Objektive vom Öffnungsverhältnis $f:0.95$ im Massstab 1:1 auf den Faseroptikeingang der Kameraröhre projiziert. Aus dem Videosignal der Fernsehkamera wird mit einer speziellen Zeilen-Torschaltung der gewünschte Bereich der Fernsehzeile herausgeschnitten. Diese analoge Information wird in einem Analog-Digital-Wandler (ADC) digitalisiert und in den Kernspeicher (KSP) eingelesen. Bei extrem niedrigen Beleuchtungspegeln und Anwendung der SIT-Aufnahmeröhre werden einzelne Photonen pro Fernsehzeile gezählt. Dazu wird die Videoinformation statt dem ADC einem Diskriminator (DISC) mit einstellbarer Schwelle zugeführt und anschliessend in den Kernspeicher eingelesen.

Die Steuerung des Informationsflusses wird von einer Steuerelektronik (KSP STEUER) übernommen. Zu Justierzwecken und zur Überwachung während der Registrierung kann das Spektrum am Fernsehmonitor als Rohvideosignal und am Kernspeichermonitor als digitalisiertes und integriertes Videosignal beobachtet werden. Die schraffierten Funktionsgruppen der Blockschaltbilder 3.25 (und 3.26) wurden speziell entwickelt und werden in ihrer Funktion detailliert beschrieben.

Bild 3.26 zeigt das Blockschaltbild der erweiterten Anordnung bei Verwendung gepulster Laser. Um den Dunkelstrom des Bildverstärkers zu unterdrücken, wird dieser nur während der kurzen Laseremissionen hellgetastet. Solange keine Laseremission stattfindet, liegt an der

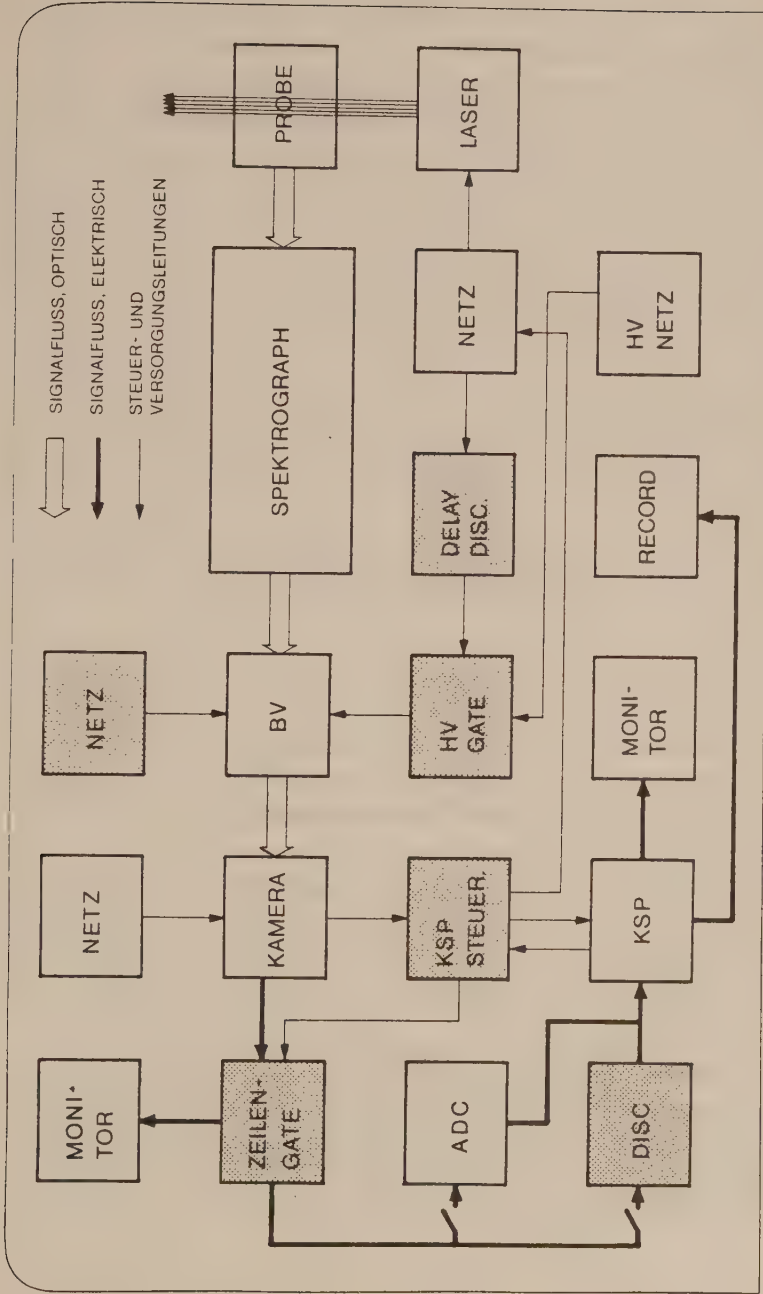


Bild 3.26 Blockschaltbild der Anordnung bei Verwendung gepulster Laser

Tastelektrode des Bildverstärkers RCA C33047 BP 1 die Austastspannung von -1450 V. In dieser Phase sieht die Fernsehkamera keinen Dunkelstrom. Nachdem die Blitzlampe des Lasers gezündet hat, wird im Lasernetzgerät ein Hochspannungsimpuls erzeugt, welcher die Pockelszelle ansteuert, um die Laseremission einzuleiten. Das Lasernetzgerät stellt gleichzeitig mit diesem Hochspannungsimpuls einen Triggerimpuls (ca. 1 V) zur Verfügung. Sobald dieser Impuls die Diskriminatorschwelle überschreitet, erzeugt der Diskriminator (DISC) einen kurzen Impuls mit sehr kleiner Anstiegszeit und steuert damit das Hochspannungstor (HV GATE) an. Dieses wiederum liefert einen Impuls, welcher das Potential an der Tastelektrode des Bildverstärkers innerhalb 30 ns von -1450 V auf +350 V bringt. Bei diesem Tastpotential zeigt die Bildverstärkerröhre maximale Empfindlichkeit und bildet ein optisches Eingangssignal mit optimaler Auflösung am Phosphorausgang ab. Das Potential von +350 V liegt entsprechend der eingestellten Impulsbreite des HV-Tores ca. 1 μ s an der Tastelektrode an. Innerhalb dieser Zeit ist der Bildverstärker hellgetastet und innerhalb dieser Zeit findet auch die Laseremission statt. Eine elektronische Verzögerung, welche von 0 bis 5 μ s kontinuierlich einstellbar ist (DELAY), gestattet das Öffnungsintervall so zu verschieben, dass es die Dauer der Laseremission voll überdeckt, vom optischen Signal also nichts abgeschnitten wird. Das Hochspannungstor erlaubt zwar Tastzeiten bis zu 150 ns, diese konnten jedoch wegen des zeitlichen Jitters der Laseremission bezüglich des Triggerimpulses des Lasernetzgerätes nicht ausgenützt werden. Die weitere Verarbeitung der Information erfolgt dann gemäss Bild 2.25.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass das wesentlich einfachere Tasten des Videosignales, analog zum Tasten eines Multipliersignales bei der Einkanalregistrierung, hier nicht möglich ist; die Fernsehkamera muss, um die gelieferte Information pro Laserschuss ganz zu erfassen, das Target mindestens einmal vollständig abtasten. Dieser Vorgang nimmt 20 ms in Anspruch. Das bedeutet jedoch, dass bei einer Laserrepetitionsrate von 50 Imp/s das Target 50 mal pro Sekunde abgetastet werden muss; d.h. ab 50 Hz Laser-Impulsfrequenz muss jedes Bild abgetastet werden, vom Videosignal darf nichts mehr herausgeschnitten werden. Somit würde auch die Dunkelstromzählrate des Bildverstärkers voll mitregistriert.

3.2.3.2. Stromversorgung für den Bildverstärker RCA

C33047 BP1

Für die tastbare Bildverstärkerröhre C33047 der Firma RCA musste eine separate Stromversorgung entwickelt werden. Im Gegensatz zu der nicht-tastbaren Röhre RCA 4549 und der tastbaren Bildverstärkerplatte L 4263 der Firma Litton, welche mit Gleichspannung versorgt werden, benötigt die oben genannte Röhre zum Betrieb eine Wechselspannung von $2.7 \text{ kV}_{\text{ss}}$ bei 1.5 kHz. Da ein solches Netzgerät auf dem Markt nicht erhältlich war, wurde dieses speziell entwickelt und gebaut.

Bild 3.27 zeigt das Schaltbild der Stromversorgung. Der integrierte Schaltkreis ICL 8038 von Intersil ist ein Funktionsgenerator, an dessen Ausgang (2) eine sinusförmige Spannung abgegeben wird. Das Potentiometer R1 erlaubt eine exakte Frequenzeinstellung.

Mit Hilfe des Potentiometers R2 wird die Ausgangsspannung symmetrisiert. Um eine variable Ausgangsspannung zu erhalten, wird die Sinusspannung auf den invertierenden Eingang des Operationsverstärkers SG 741 gegeben.

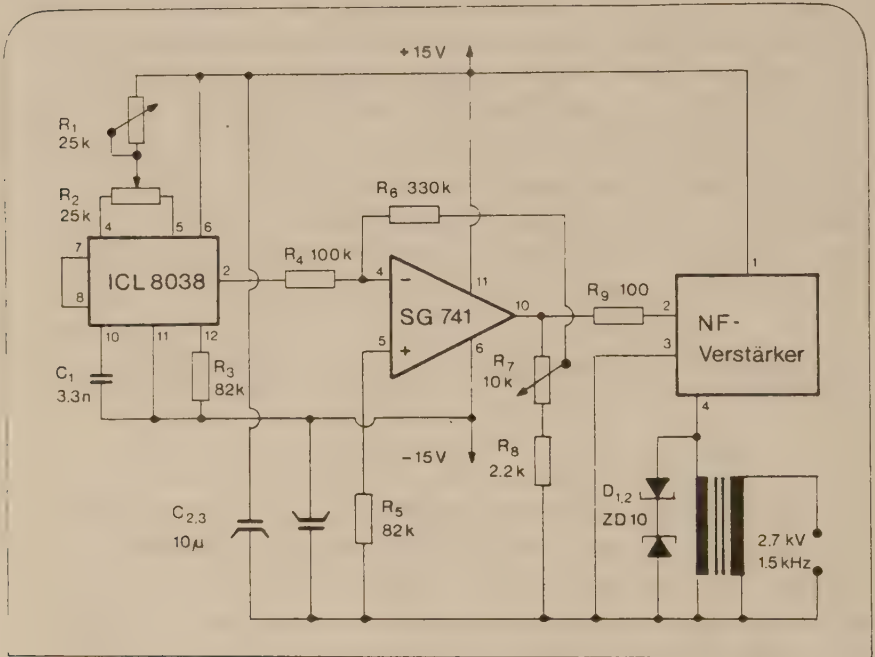


Bild 3.27 Schaltbild der Stromversorgung für den Bildverstärker RCA 33047 BP1.

Das Potentiometer R7 greift einen einstellbaren Bruchteil der Ausgangsspannung ab, der über R6 in den Gegenkopplungszweig gelangt. Auf diese Weise erhält man eine Sinusspannung mit einstellbarer Amplitude und hoher Amplitudenkonstanz. Das so gewonnene Sinussignal wird über R9 auf den Eingang eines verzerrungsfreien NF-

Verstärkers von ca. 5 W Ausgangsleistung gegeben. Die sinusförmige Ausgangsspannung liegt auf der Primärseite eines Transformators mit dem Übersetzungsverhältnis 1:270. Somit erreicht man bei 10 V Eingangsspannung auf der Primärseite sekundärseitig eine Wechselspannungsamplitude von 2.7 kV. Um eventuelle Überspannungen am Bildverstärker zu verhindern, sind der Primärseite des Trafos zwei Zenerdioden entsprechend parallel geschaltet; die Sekundäramplitude wird damit auf 2.7 kV begrenzt. Wegen der relativ hohen Frequenz von 1.5 kHz wird ein spezieller Transformatorkern verwendet.

3.2.3.3. Hochspannungstor für den Bildverstärker

RCA C33047 BP1

Die für die Tastelektrode des RCA C33047 BP1 benötigten Hochspannungsimpulse werden mit der in Bild 3.28 gezeigten Schaltung erzeugt. Über den Widerstand R1 wird der Kondensator C1 auf +30 V aufgeladen. Der Thyristor T3 sperrt. Legt man an den Trigger-Eingang kurzzeitig eine Spannung von ca. 10 V, so wird T3 sofort leitend, d.h. C1 entlädt sich über die Primärwicklung des Triggertrafos TR 130. Dadurch entsteht auf der Sekundärseite des Triggertrafos ein Spannungsimpuls von ca. 1kV. Dieser Impuls wird auf das Gitter des Krytrons T1 gebracht, welches damit nach 40 ns gezündet hat und leitend ist. Solange T1 gesperrt war, lag der Ausgang auf dem eingestellten negativen Potential. Sobald T1 leitend ist, liegt der Ausgang auf dem eingestellten positiven Potential. Den relativ hohen Strom (einige Ampère), der bei einer kapazitiven Last benötigt wird, liefert der Kondensator C4. Sobald am Ausgang die positive Spannung anliegt, steigt am

Krytron T2 die Gitterspannung. Der Anstieg dieser Gitterspannung wird durch das RC-Glied (bestehend aus R7, R8 und C2) bestimmt. Hat das Gitter die Triggerspannung (ca. 750 V) erreicht, so wird T2 leitend, und am Ausgang

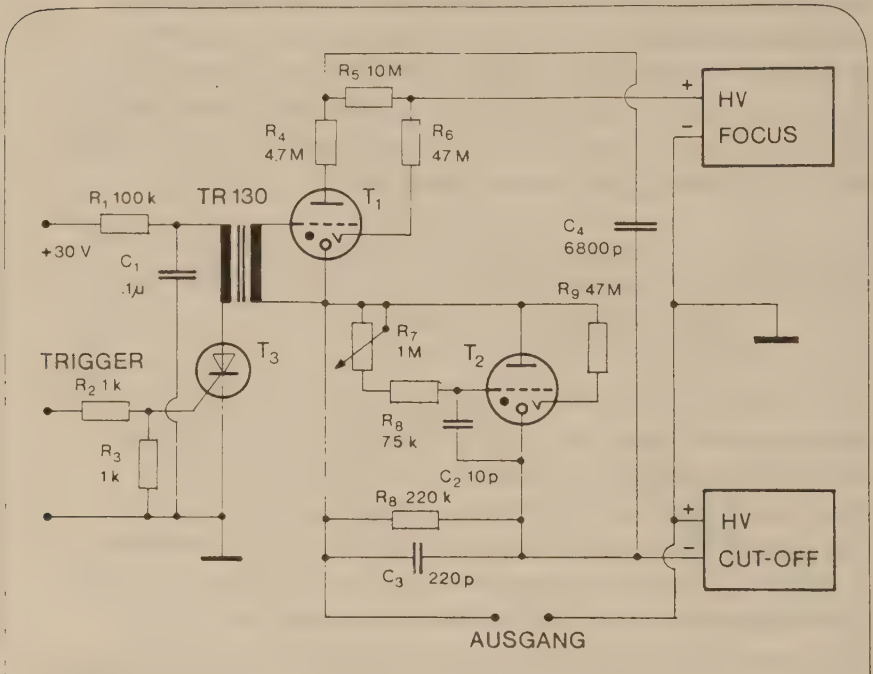


Bild 5.28 Hochspannungstor für den Bildverstärker RCA 33047 BP1

liegt sofort wieder die eingestellte negative Spannung. Man erhält damit die erforderlichen Tastimpulse mit 30 ns Anstiegs- bzw. Abfallzeit und von 0.4 bis 2.0 μ s einstellbarer Breite.

3.2.3.4. Steuereinheit

Ein wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist die Steuereinheit. Diese übernimmt die Zuordnung der Fernsehzeilen zu den Kanälen des Kernspeichers, sowie die Ansteuerung des Nd-YAG-Lasers der Firma Laser Associates. Bei Verwendung eines kontinuierlichen Lasers wird die Steuerung auf CW-mode umgeschaltet. Im Pulsbetrieb wird die Anzahl der Laseremissionen angezeigt und im CW-Betrieb die verstrichene Messzeit in Sekunden.

Da ein Fernsehbild aus 312 Zeilen besteht, der Kernspeicher jedoch über 1024 Kanaladressen verfügt, muss die Kanaladresse nach Einlesen der letzten Fernsehzeile auf "1" zurückgesetzt werden. Der Kernspeicher bietet jedoch keine Möglichkeit, im collect-mode von einer beliebigen Adresse auf die Anfangsadresse zurückzuspringen, um das nächste Bild zu integrieren. Aus diesem Grund wird die Schaltung gemäss Bild 3.29 verwendet. Die Zeit für den Bildwechsel, gegeben durch die Bildimpulse B, wird ausgenützt, um den Kernspeicher extern in den stop-mode und anschliessend sofort wieder in den multiscale-mode zu schalten. Daher wartet der Kernspeicher dann bei Adresse 1, bis das nächste Fernsehbild aufintegriert werden soll.

Im Folgenden wird die Funktionsweise der Steuerung für den Betrieb mit einem Impulslaser (Schaltplan und Impulsdiagramm) an den Bildern 3.30 und 3.31 erklärt.

Die Impulse für die Bild- und Zeilensynchronisation, B- und Z-Impulse genannt, werden vor der Mischung der Steuerelektronik der Kamera entnommen. Die positive

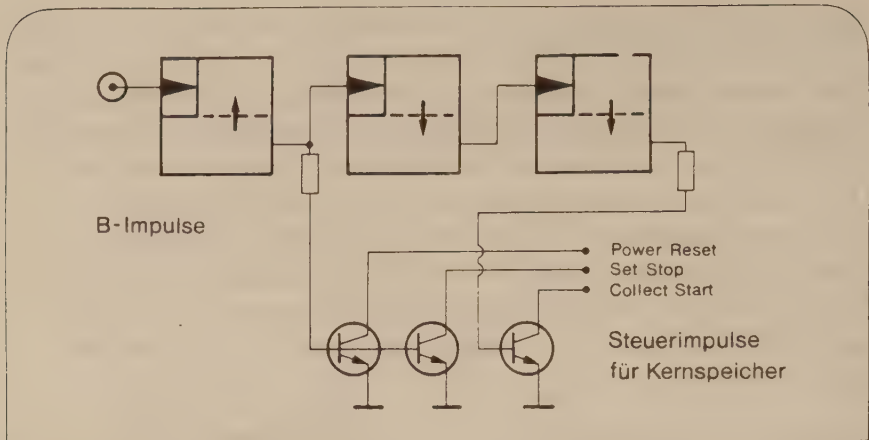


Bild 3.29 Schaltbild der Kernspeicher-Steuerung (vereinfacht dargestellt)

Flanke der B-Impulse triggert einen Monoflop an, der die B-Impulse zunächst auf $1 \mu\text{s}$ verkürzt. Diese Impulse werden mit einem Frequenzteiler im Verhältnis $1:n$ geteilt. Die Zahl n kann über zwei Daumenradschalter im Bereich von 1 bis 99 gewählt werden. Die so erzeugten LTR-Impulse sind in ihrer Frequenz zwischen 0.5 und 16.7 Hz einstellbar und bestimmen die Laser-Wiederholfrequenz. (Die maximal zulässige Wiederholfrequenz beträgt 20 Hz bei verminderter Leistung.) 40 ms nach Antriggern der Blitzlampenentladung durch die LTR-Impulse findet die Laseremission statt. Sie trifft genau in einen der folgenden Bildaustastimpulse (siehe Impulsdiagramm Bild 3.31) der Kamera. Die im anschließenden Halbbild gewonnene Information wird in den Kernspeicher geschrieben. Dazu werden die $6 \mu\text{s}$ breiten Z-Impulse auf 300 ns gekürzt und über einige logische Verknüpfungen genau für die Dauer dieses Halbbildes

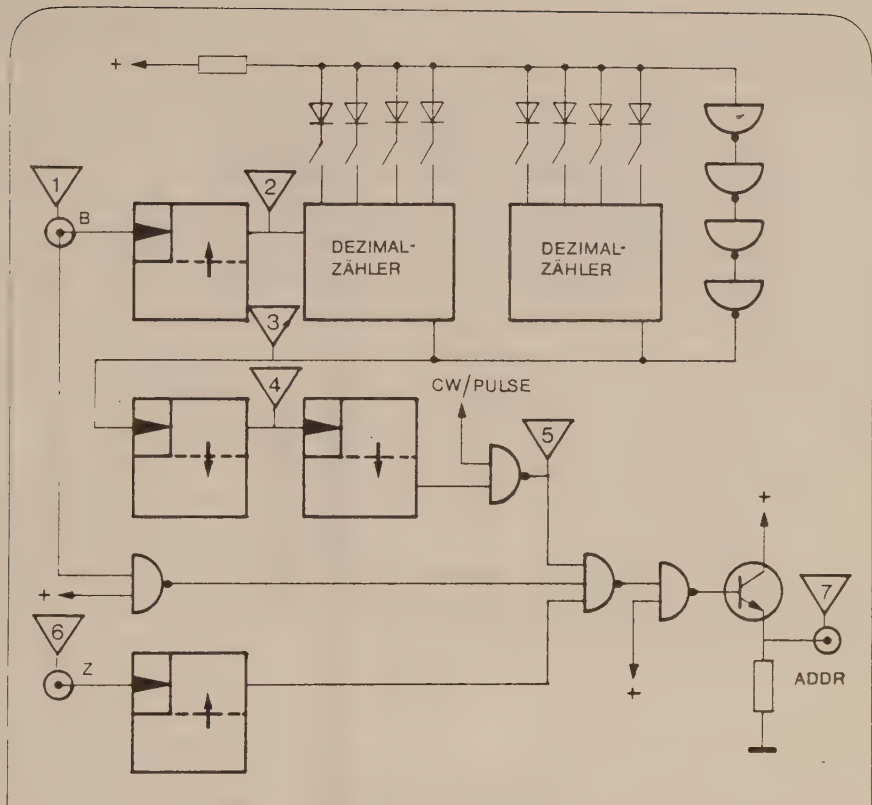


Bild 3.30 Schaltbild der Steuereinheit (vereinfacht dargestellt)
(Die in den Fähnchen angegebenen Nummern entsprechen der Bezeichnung des Impulsdiagramms von Bild 3.31)

freigegeben. Diese ADDR-Impulse bewirken die Adressfortschaltung des Kernspeichers. Nach Einlesen der letzten Zeile steht der Kernspeicher auf Adresse 312. Das nun folgende B-Signal erzeugt über einen monostabilen Multivibrator einen kurzen Impuls. Der Emitterfolger T1 bringt damit die Power-Reset-Leitung PRS

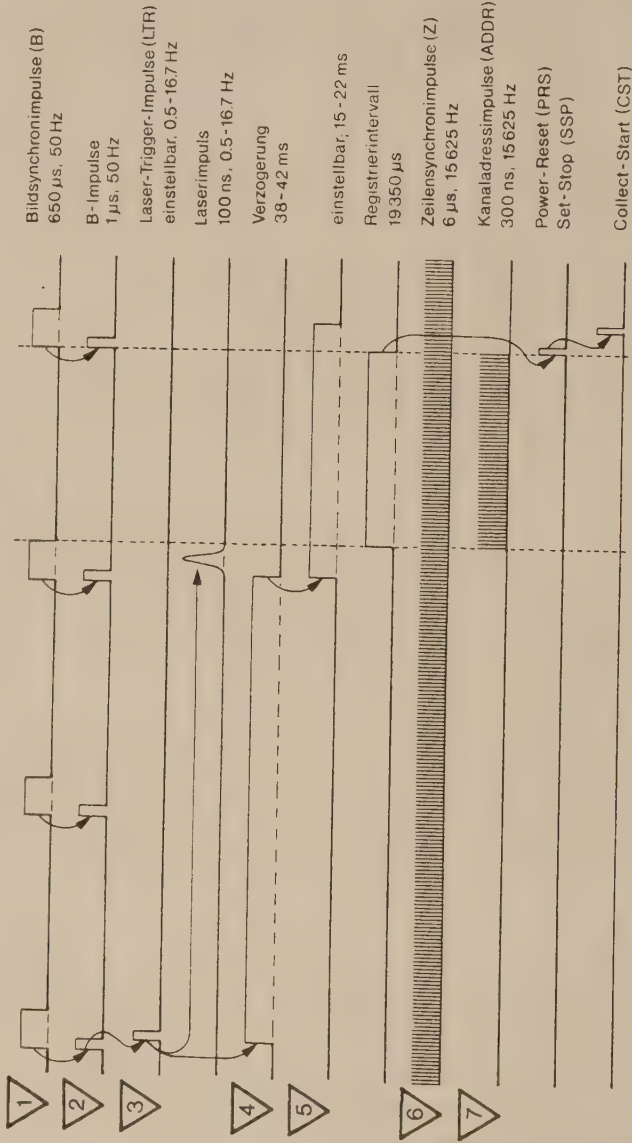


Bild 3.31 Impulsdiagramm der Steuereinheit (vereinfacht dargestellt)

und die Set-Stop-Leitung SSP des Kernspeichers kurzzeitig auf logisch 0. Der Kernspeicher befindet sich jetzt im stop-mode. Ein zweiter Monoflop generiert mit einer Verzögerung von 160 μ s einen Impuls, der über T2 eine logische 0 an die Collect-Start-Leitung CST legt. Damit befindet sich der Kernspeicher wieder im multiscale-mode bei Adresse 1 und beginnt mit den ADDR-Impulsen das nächste Fernsehbild zu integrieren. Die LTR-Impulse werden gezählt; eine vierstellige Sieben-Segment-Anzeige gibt die augenblickliche Zahl der Laseremissionen für das gespeicherte Spektrum an.

Beim Betrieb mit kontinuierlichen Lasern steht der Schalter S1 auf CW. Die ADDR-Impulse werden jetzt für jedes Halbbild erzeugt; die Videoinformation eines jeden Halbbildes wird zum vorhandenen Kernspeicherinhalt hinzuaddiert. Die Bildfrequenz wird als Zeitbasis für die Anzeige der Messzeit verwendet.

3.2.3.5. Zeilentorschaltung

Bei Verwendung einer Zylinderlinse zur Abbildung des Spektrums auf den Bildverstärkereingang (siehe optische Anordnung) wird die Höhe der Spektrallinien auf 2 mm verringert, beim Einsatz der Kapillarküvette sogar auf weniger als 1 mm. Dies hat zur Folge, dass nur auf dem mittleren Teil einer Fernsehzeile ein Ramannutzsignal erzeugt wird. Aus diesem Grund wurde eine Torschaltung entwickelt, die genau diesen Teil aus dem Videosignal passieren lässt. Der effektive Dunkelstrom des Bildverstärkers kann somit entsprechend reduziert werden. Diese Anordnung bietet einen weiteren Vorteil. Das Target einer Fernsehaufnahmeröhre zeigt, abhängig von der Qualitätsstufe der Röhre,

einige Fehlstellen. An diesen Fehlstellen wird, unabhängig vom Lichteinfall, ständig ein Signal generiert. (Es gibt auch Fehlstellen, die den umgekehrten Effekt zeigen, d.h. trotz Lichteinfalls bleibt an diesen Stellen das Signal auf dem Schwarzwert. Diese Defekte des Targets verringern das Signal geringfügig, erzeugen aber keine Störsignale.) Da die Fehlstellen im zentralen Bereich selten, an den Randzonen jedoch häufiger auftreten, konnte ein grosser Teil dieser Fehlstellen durch die Zeilentorschaltung ausgeblendet werden. Bild 3.32 zeigt links das Monitorbild eines Spektrums mit reduzierter Höhe der Spektrallinien. Der Pfeil zeigt diejenige Fernsehzeile an, deren Video-Signal im rechten Teil des Bildes dargestellt ist. Unter dieser Zeile sind der Durchlassbereich der Torschaltung und das durchgelassene Videosignal angegeben.

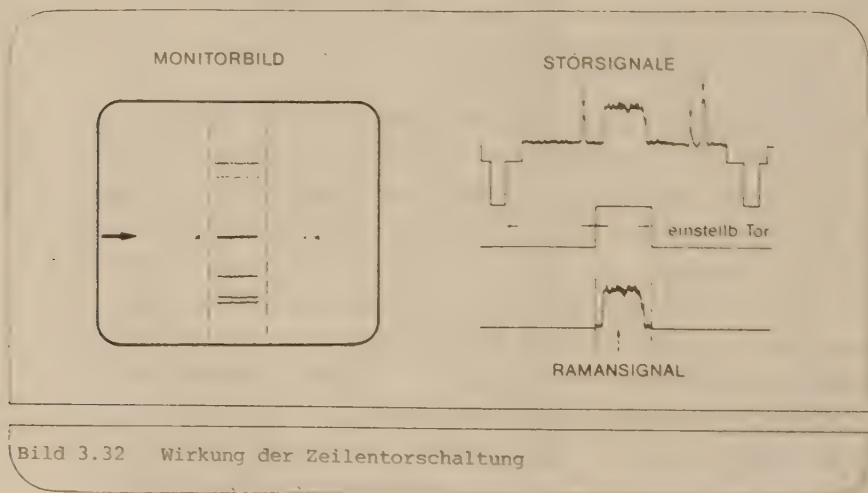


Bild 3.32 Wirkung der Zeilentorschaltung

Bild 3.33 zeigt die Zeilentorschaltung sowie das dazu-gehörige Impulsdiagramm. Die negative Flanke der ADDR-Impulse triggert einen Doppel-Monoflop, der nach einer Verzögerungszeit den Steuerimpuls für den Analogschalter abgibt. Die Verzögerungszeit sowie die Impulsbreite sind über Potentiometer zwischen 0 und $64 \mu\text{s}$ stufenlos einstellbar. Somit kann der Tastimpuls an jede beliebige Stelle und in beliebiger Breite innerhalb

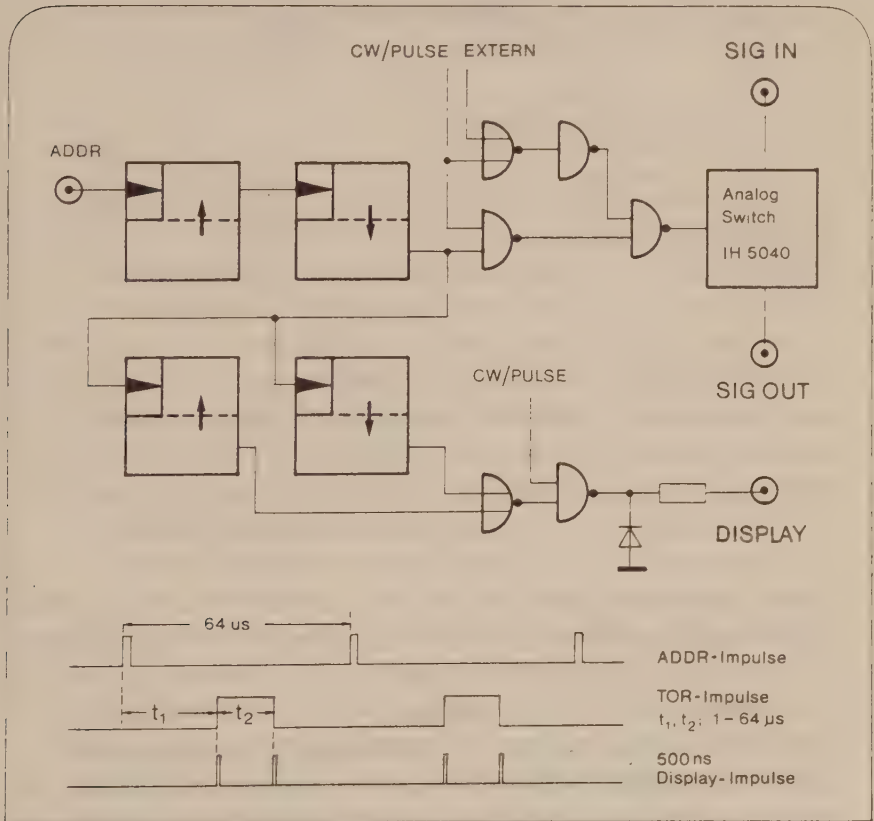
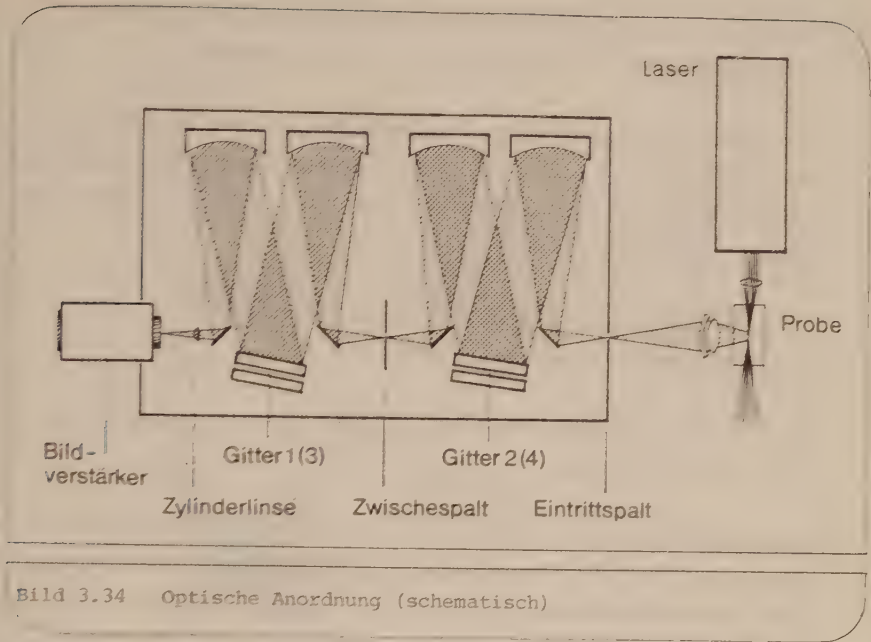


Bild 3.33 Schaltbild (vereinfacht) und Impulsdiagramm der Zeilentorschaltung

einer Zeilenabtastung gebracht werden. Der schnelle Analogschalter IH 5040 lässt das Videosignal passieren, solange der Steuereingang auf logisch 1 liegt, er sperrt bei logisch 0. Bei Verwendung externer Steuerungssignale wird S1 auf EXT geschaltet. Um die Torsignale rasch an die gewünschte Stelle zu justieren, werden von deren positiven und negativen Flanken Impulse von 500 ns Dauer abgeleitet. Diese Impulse werden in das Videosignal des Fernsehmonitors gemischt. Es erscheinen zwei schmale, senkrechte Balken, die den Beginn und das Ende der Toröffnungszeiten wiedergeben.

3.2.3.6. Optische Anordnung

Die Abbildung des Laserfokus auf den Spektrographeneintrittsspalt geschieht in bekannter Weise. Der Spektrograph UF 76 der Firma Coderg ist ein Doppelpolychromator mit wahlweise additiver oder subtraktiver Dispersion. Der Zwischenspalt kann bis zu 12 mm geöffnet werden. In den Gitterhalterungen sind jeweils zwei optische Gitter mit den Rückseiten zueinander montiert. Durch Drehen der Gitterhalterung um 180° kann nach Wunsch eines der beiden Gitter verwendet werden. Die vier Gitter mit den Gitterkonstanten 300/1200 und 600/1800 Striche/mm erlauben deshalb durch geeignete Kombination die Dispersion auf sieben verschiedene Werte einzustellen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Durchlässigkeit des Systems im günstigen Fall nur 10 % beträgt, in den meisten Kombinationen aber sehr viel weniger, eine Tatsache, die sich beim Nachweis schwacher Ramanlinien sehr nachteilig auswirkt. Bild 3.34 zeigt den schematischen Strahlengang der Anordnung. Die Zylinderlinse von 20 mm Brennweite ist in einer justierbaren Fassung am Bild-



verstärker befestigt. Die Position der Gitter ist an einer 4-stelligen mechanischen Anzeige in relativen Zahlen abzulesen. Aus einer berechneten Tabelle lässt sich von der Relativanzeige auf die eingestellte Wellenlänge, bezogen auf Ausgangsbildmitte, schließen.

Soll ein Spektrum nahe der Erregerlinie registriert werden, so bewirkt die intensive Streustrahlung dieser Linie eine Sättigung der Fernsehauflnehmeröhre. Bei Verwendung der SEC-Kamera kann sogar eine Zerstörung des Targets durch zu intensive Bestrahlung erfolgen. Um dies zu verhindern, wählt man die Stellung des ersten Polychromatorgitters so, dass die Erregerlinie gerade auf die Kante eines Zwischenspaltbackens fällt. Auf

diese Weise gelangt nur der Stokessche Bereich des Ramanspektrums in den zweiten Polychromator.

Beachtung verdient auch die Abbildung des Bildes am Phosphorausgang auf den Faseroptikeingang der Aufnahme-
röhre. Prinzipiell sind zwei verschiedene Methoden der Übertragung möglich:

- Übertragung mit zwei Photo-Objektiven
- Übertragung mittels Faseroptik

Bild 3.35 zeigt die beiden Anordnungen in schematischer Darstellung.

Zunächst soll der Anteil der übertragenen Strahlung berechnet werden. Dazu wird die Verteilung der Strahlung über den Raumwinkel 2π am Ausgang der Faseroptik benötigt. Man darf annehmen, dass sich die Photonen beim Entstehungsprozess gleichmässig über den gesamten Raumwinkel verteilen. Etwa 20 % der Phosphorgranulatoberfläche kommt mit den Endflächen der Glasfasern in optischen Kontakt /50/. In 80 % aller Fälle erfolgt der Übergang des Lichtes vom Vakuum in den Faserkern. Damit an der Grenzfläche zwischen Mantel und Kern Totalreflexion stattfindet, ist der Kern aus schwerem Flintglas, während die dünne Mantelschicht einen niedrigen Brechungsindex aufweist. An den Eintritts- sowie Austrittsflächen treten Reflexionsverluste auf. Sämtliche Lichtstrahlen aus dem Übergang Vakuum/Glas liegen innerhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion θ_c . Aus dem Übergang Phosphor/Glas erfüllt nur der Eintrittskegel mit dem halben Öffnungswinkel θ_{ph} diese Bedingung (Bild 3.36).

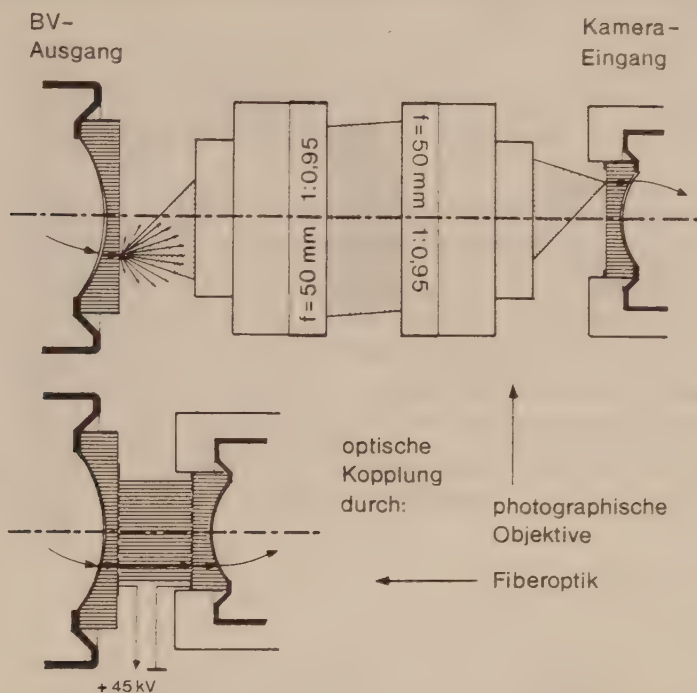


Bild 3.35 Schematische Darstellung der Abbildung des Bildverstärker-Ausgangs auf den Kamera-Eingang

Bild 3.37 zeigt die berechnete Strahlungsverteilung am Ausgang einer Fiberoptik. Dabei ist $n_{\text{Kern}} = 1.77$, $n_{\text{Mantel}} = 1.46$, $n_{\text{Phosphor}} = 2.1$ und 20 % Kernoberfläche im optischen Kontakt mit dem Phosphorgranulat. Die Fiberoptik überträgt ca. 60 % der vom Phosphor in den halben Raumwinkel 2π ausgestrahlten Leistung. Wie man sieht, ist die Abweichung von der Lambertschen Verteilung nur gering; daher wird für die weiteren

Berechnungen der Faseroptikausgang als Lambertischer Strahler angenommen.

Vergleicht man die beiden optischen Kopplungen von Bild 3.35, so ergibt sich folgender Unterschied:

Die verwendeten Photoobjektive mit dem Öffnungsverhältnis $f:0.95$ erfassen den Raumwinkel 0.25π des in den Raumwinkel 2π ausgestrahlten Lichtes. Bei Lambert-scher Verteilung bedeutet dies, dass 58 % des emittierten Lichtes vom Objektiv auf der Bildverstärkerseite gesammelt werden. Die Durchlässigkeit der identischen Objektive beträgt je 60 %. Damit erhält man auf der Photokathode der Aufnahmeöhre 13 % der Bildverstärker-ausgangsleistung, bezogen auf einen Punkt der optischen

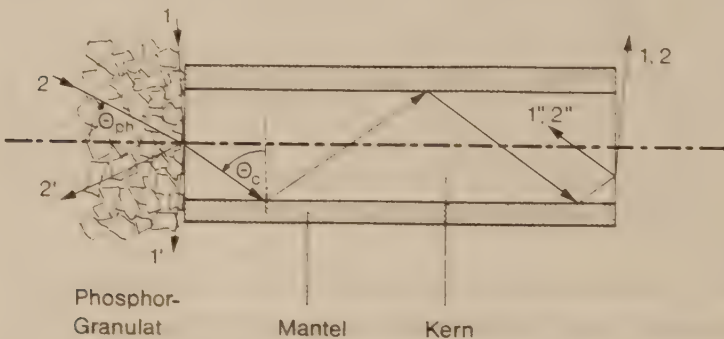


Bild 3.36 Kopplung der Faseroptik an den Ausgangsphosphor des Bildverstärkers
Die Strahlen 1. (Übergang: Vakuum-Kern) und 2. (Übergang: Phosphor-Kern) erfüllen gerade noch die Bedingung für die Totalreflexion in der Glasfaser. 1', 1'' und 2', 2'' stellen Verluste durch Reflexion dar.

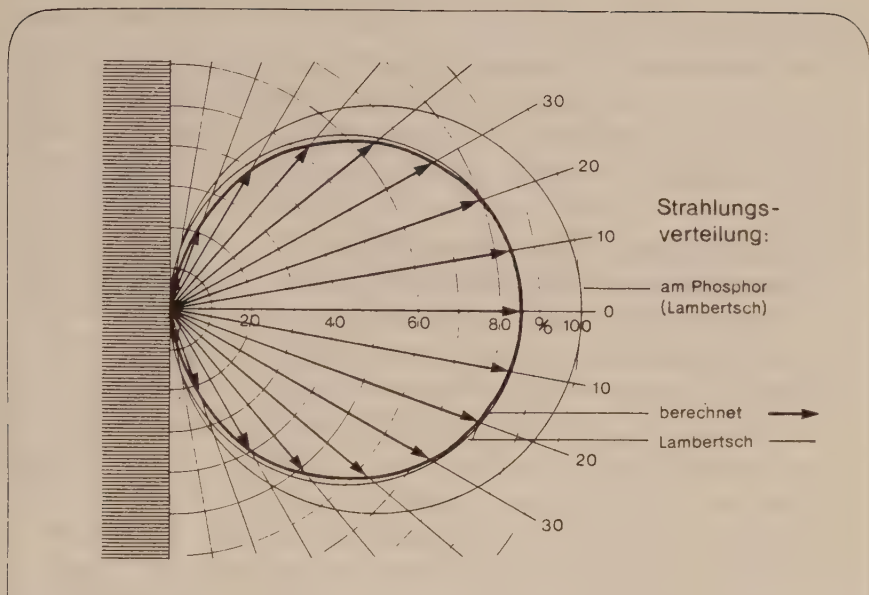


Bild 3.37 Strahlungsverteilung am Ausgang der Faseroptik

Achse; Vignettierung ist also nicht einbezogen. Demgegenüber stehen 85 % übertragener Leistung bei Verwendung einer geeigneten Faseroptik, einwandfreien optischen Kontakt der beiden Endflächen vorausgesetzt. Dieser einwandfreie optische Kontakt kann allerdings nur erreicht werden, wenn die Glasplatte, welche den Phosphorausgang vor mechanischen Beschädigungen schützt, entfernt wird.

Da der Ausgangsphosphor des 3-stufigen elektrostatisch fokussierten Bildverstärkers auf einem Potential von 45 kV, die Photokathode der Kameraröhre jedoch auf Erdpotential liegt, müssen die Faseroptikendflächen

aufgedampfte Metallelektroden besitzen. An diese Elektroden werden die genannten Potentiale angelegt (siehe auch Bild 3.35). Damit wird eine unsymmetrische elektrostatische Aufladung der Faseroptik verhindert. Eine solche elektrostatische Aufladung würde durch Verzerren der Felder im Innern der beiden Röhren die Abbildung beeinträchtigen. Möglicherweise könnten dadurch sogar die zulässigen Grenzfeldstärken an der Phosphorschicht (Bildverstärker) bzw. an der Photokathode (Aufnahmeröhre) überschritten und diese Schichten irreversibel verändert werden. Ein weiterer Nachteil der Linsenoptik ist die Vignettierung. Für Randstrahlen unter dem Winkel α zur optischen Achse nimmt die Beleuchtung, wegen der Lambertischen Verteilung, proportional zu $\cos\alpha$ ab. Der erfasste Lichtkegelquerschnitt für einen Bildpunkt am Rand ist, gegenüber einem axialen Kegel, ebenfalls um den Faktor $\cos\alpha$ reduziert. Schliesslich ist die Entfernung eines Bildpunktes am Rand des Bildverstärkers grösser als für den Bildmittelpunkt. Da die Beleuchtungsstärke umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ist, ergibt sich hieraus ein weiterer Faktor $\cos^2\alpha$. Insgesamt steht die Leuchtdichte B zum Einfallswinkel in folgender Beziehung:

$$B \approx \cos^4\alpha$$

Die Vignettierung verursacht somit eine Abnahme der Leuchtdichte mit zunehmender Entfernung von der optischen Achse. Da 3-stufige Bildverstärker der 1. Generation ohnehin schon einen deutlichen Verstärkungsverlust ausserhalb der optischen Achse zeigen, verringert sich die nutzbare Fläche bei dieser Kombination ganz erheblich /51,52/.

3.2.3.7. Erprobung mit kontinuierlichen Lasern

Nach Erprobung der einzelnen Komponenten wurde das Gesamtsystem erprobt. Dazu wurden Substanzen (C_6H_6 , N_2 , O_2 , $LiNbO_3$) gewählt, deren Ramanspektren aus früheren Messungen /53,54,55,56/ wohl bekannt sind.

Zunächst wurde das Ramanspektrum von flüssigem Benzol (C_6H_6) aufgenommen. Bild 3.38 zeigt einen Ausschnitt

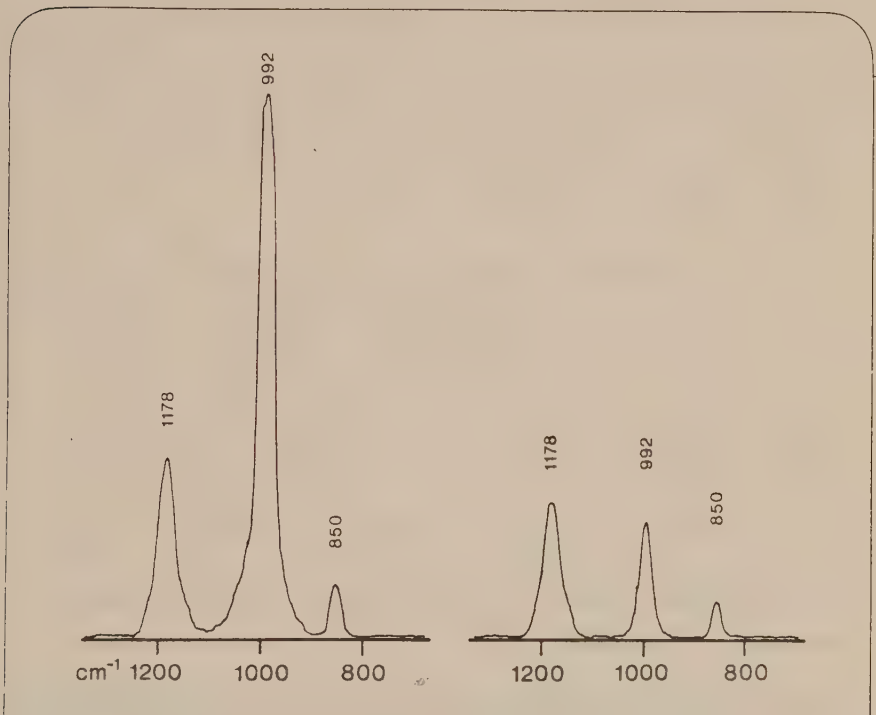


Bild 3.38 Ramanspektrum von Benzol
links I₁; rechts I₂;
Bildverstärker RCA 4549; Kamera SEC; Registrierzeit 3 s;
Targetspeicherzeit 20 ms = 1 Halbbild; Spalt 50 µm; Laser
He-Cd; 50 mW

des Spektrums um die totalsymmetrische Schwingung bei 992 cm^{-1} . Das linke Spektrum wurde mit senkrecht und das rechte mit parallel zur Beobachtungsrichtung polarisiertem Licht erregt. Das Intensitätsverhältnis der Linien 850 und 1178 cm^{-1} im rechten zu dem im linken Spektrum gibt den Depolarisationsgrad $\mathcal{G}_s = 3/4$ gut wieder. Der wesentlich grössere Intensitätsunterschied bei der Linie 992 cm^{-1} ($\mathcal{G}_s = 0.02$; /57/) wird dagegen nicht gut wiedergegeben. Der Grund hierfür ist, dass die stark polarisierte Linie im Spektrum I_1 das Target der Fernsehröhre sättigt und somit wesentlich weniger Signalstrom erzeugt, als der Lichtintensität entspricht. Das tatsächliche Intensitätsverhältnis der Linien 992 und 1178 cm^{-1} beträgt etwa $10:1$. Eine derartige Sättigung des Videosignals tritt jedoch nur bei relativ starken Ramanlinien auf.

Bild 3.39 zeigt den Bereich um die CH-Valenzschwingung bei 3062 cm^{-1} . Das untere Spektrum ist mit einer Messzeit von 10 Sekunden aufgenommen. Die Obertöne 2950 , 3168 und 3189 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Das obere Spektrum ist mit einer 15-fachen Messzeit und sonst gleichen Bedingungen aufgenommen. Wie man sieht, wird dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis der Theorie entsprechend etwa um einen Faktor 4 verbessert. Um die Spektren besser vergleichen zu können, ist das untere mit 10-facher Schreiberempfindlichkeit aus dem Kernspeicher ausgelesen worden.

Der Vorteil der Integration einer Anzahl von Fernsehbildern in der SEC-Aufnahmeröhre vor Übertragung in den Kernspeicher des Vielkanalanalysators wird am Q-Zweig der Schwingungslinie von N_2 in Luft demonstriert.



Bild 2.19 Ramanspektrum von Benzol
Bildverstärker PCA 4140; Kamera SEC; Registrierzeit oben
150 s, unten 10 s; Targetspeicherzeit 20 ms = 1 Halbbild;
Spalt 50 μ ; Laser He-Cd; 50 mW

Wie im Punkt 3.2.2.3. gezeigt wurde, ist die Signalthöhe beim SEC-Target durch die Anzahl der Photonen bestimmt, die in dem Zeitraum zwischen zwei Abtastvorgängen auf die Photokathode treffen. Ein sehr schwaches Lichtsignal baut nach 20 ms (= Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Abtastungen) eine so geringe Ladung im Target auf, dass dieses Signal im Rauschen des Vorverstärkers völlig untergeht und daher bei der Analog-Digital-Wandlung nicht erfasst werden kann. Tastet man jedoch das Target erst nach einer längeren Zeit ab, so hat sich inzwischen an der belichteten Stelle eine Ladung gespeichert, die sich deutlich aus dem Rauschen hervorhebt. Bild 3.40 zeigt den Speichereffekt des SEC-Targets. Das untere Spektrum (a) wurde mit 20 ms (= 1 Halbbild), das mittlere (b) mit 100 ms (= 8 Halbbilder) und das obere Spektrum (c) mit 640 ms (= 32 Halbbilder) Targetspeicherzeit registriert. Da sich in der Nähe des gezeigten Spektralbereiches eine Störlinie des Lasers befindet, musste das Erregerlicht durch ein Interferenzfilter spektral gereinigt werden, was zu einer Abnahme der Erregerlichtleistung auf 25 mW führte. Die Gesamtregistrierzeit war bei allen drei Spektren gleich, sie betrug 75 Sekunden.

Bild 3.41 zeigt das Rotations-Ramanspektrum von reinem O_2 . Die Messzeit dieser Aufnahme betrug nur 3 Sekunden. Es wurde die grösste zur Verfügung stehende Dispersion (Gitter mit 1200 und 1800 Strichen/mm) verwendet. Rechts ist die durch den Zwischenspalt nicht vollständig ausgeblendete Rayleighlinie zu sehen. Mit der Aufnahme dieses Spektrums konnte gegenüber der Einkanalregistrierung ein Gewinn von einem Faktor 300 ermittelt werden /58/.

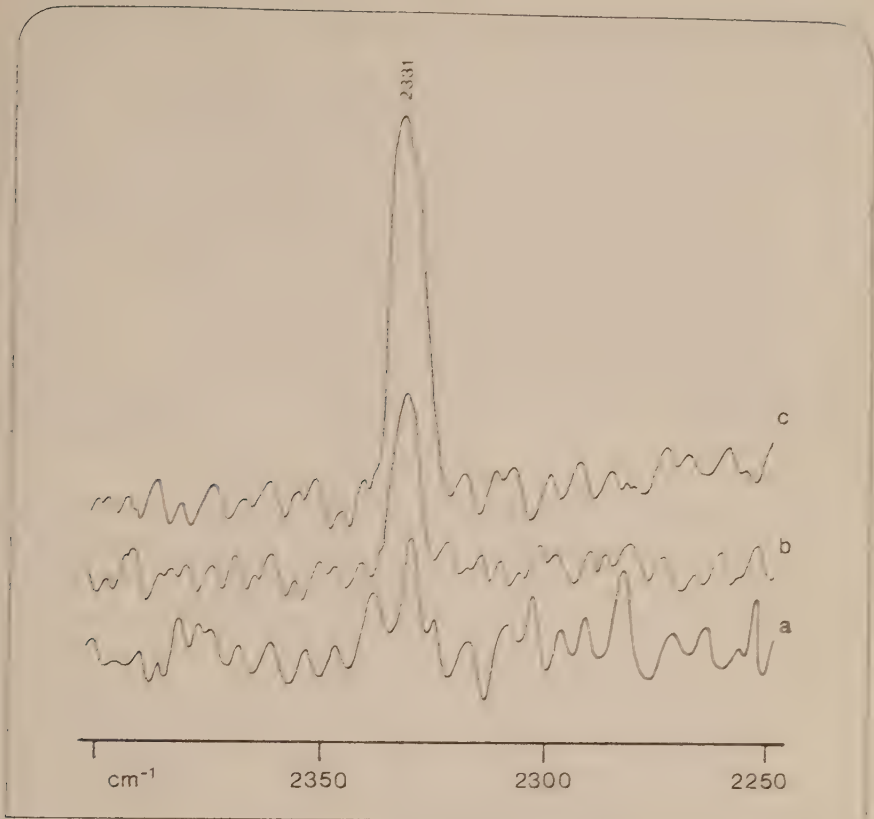


Bild 3.40 Speichereffekt des SEC-Targets, demonstriert an der N_2 -Schwingungslinie in Luft
Bildverstärker RCA 4549; Kamera SEC, Registrierzeit 75 s;
Spalt 200 μ ; Laser He-Cd; 25 mW
Targetespeicherzeit: a) 20 ms; b) 160 ms; c) 440 ms

Wie die Aufnahme der N_2 -Schwingungslinie in Luft zeigte, ist die SEC-Kamera in Verbindung mit dem 3-stufigen Bildverstärker RCA 4549 nicht in der Lage, einzelne Photonen nachzuweisen. Dieser Nachteil wird durch die ausgezeichnete Stapelfähigkeit nicht ausgeglichen, da

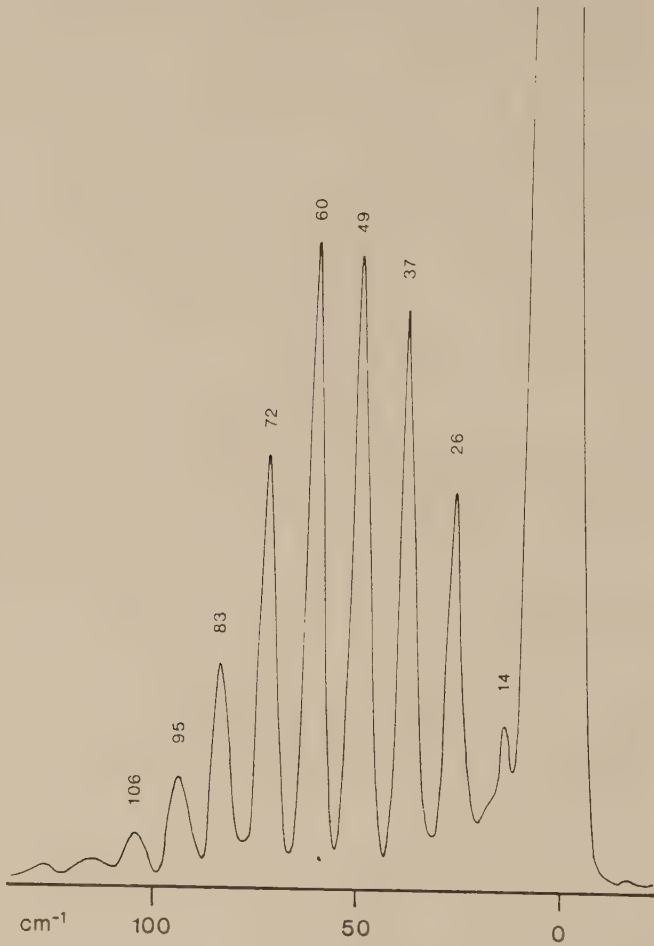


Bild 3.41 Rotations-Ramanspektrum von reinem O₂
Bildverstärker RCA 4549; Kamera SEC; Registrierzeit 3 s;
Targetspeicherzeit 20 ms; Spalt 70 μ ; Laser He-Cd; 50 mW

Speicherzeiten ab einer Sekunde wegen des Bildverstärker-Dunkelstromes eine allmähliche Aufhellung der gesamten Bildfläche bewirken. Aus diesem Grunde wurde die SEC-Kamera durch eine Restlichtkamera der Firma Bosch mit SIT-Aufnahmeröhre ersetzt. Dank der etwa 30-fach höheren Targetverstärkung dieser Röhre gegenüber dem SEC-Target erzeugen hier einzelne Primärphotonen im Videosignal gut diskriminierbare Impulse. Auf diese Weise ist es möglich, die eintreffenden Photonen pro aufgelöster Fernsehzeile zu detektieren und nach geeigneter Impulsformung direkt in den Kernspeicher zu zählen.

Da die räumliche Verteilung der Photonen auf der Fläche einer Fernsehzeile statistisch ist, ergibt sich beim Abtastvorgang eine Impulsfolge, welche Poisson-Statistik aufweist. Damit Zählverluste 10 % nicht übersteigen, soll bei einer Totzeit des Kernspeichers von $1\text{ }\mu\text{s}$ die Signalrate höchstens $1.5 \cdot 10^5\text{ cps}$ betragen. Genaue Untersuchungen wurden von J.A.TOPP /4/ und W.C.ELMORE /59/ angestellt. Daraus ergibt sich, dass auf einer CCIR-Norm-Fernsehzeile von $64\text{ }\mu\text{s}$ Dauer maximal 10 Signalimpulse registriert werden können. Dies ist jedoch völlig ausreichend, da ohnehin schwache Signale mit weit geringerer Intensität (bis zu 10^{-6} Photonen pro Fernsehzeile) registriert werden sollen.

Bild 3.42 zeigt eine Gegenüberstellung der Registrierung von sehr schwachen Ramanlinien mit den beiden Aufnahmeröhren SEC und SIT. Die schwächste der drei Linien liegt für das SEC-Aufnahmerohr in der Nähe der Nachweisgrenze, während die SIT-Röhre bei kleinerem Spalt und erheblich kürzerer Messzeit bereits ein deutliches Signal liefert.

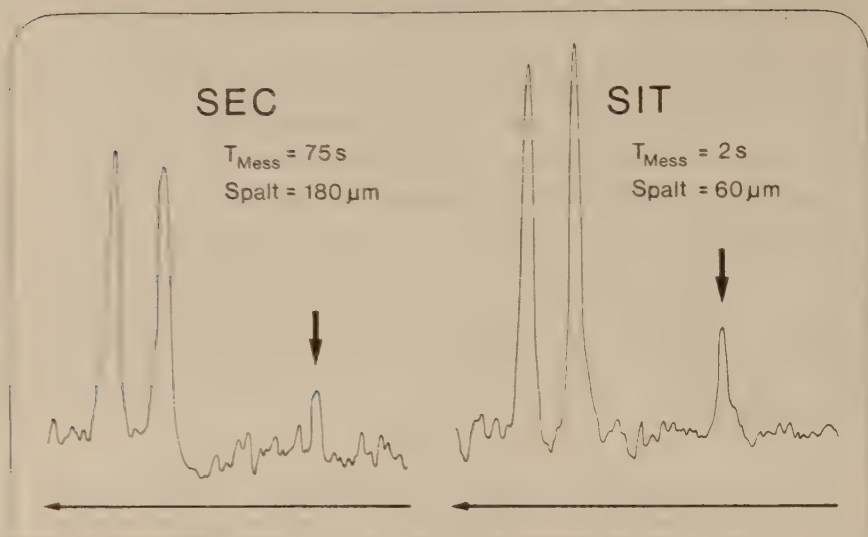


Bild 3.42 Vergleich zwischen SEC- und SIT-Aufnahmeröhre

Die SIT-Röhre ermöglicht auch bei geringster Intensität die theoretisch erreichbare Messzeitverkürzung gegenüber der Einkanalregistrierung zu erzielen, und zwar um einen Faktor, der der Anzahl der simultan registrierten spektralen Elemente entspricht.

Die SIT-Kamera wurde weiter an einigen sehr schwachen Kombinationslinien des Benzols erprobt. In den folgenden Bildern 3.43 und 3.44 wurde gleichzeitig der Intensitätsgewinn durch die Verwendung der Kapillarküvette ausgenutzt. In beiden Bildern ist das obere Spektrum in konventioneller Weise mit 800 mW Laserleistung und im Einkanal-Verfahren registriert. Die Registriergeschwindigkeit betrug $50 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die unteren Spektren sind im Vielkanal-Verfahren mit jeweils unterschied-

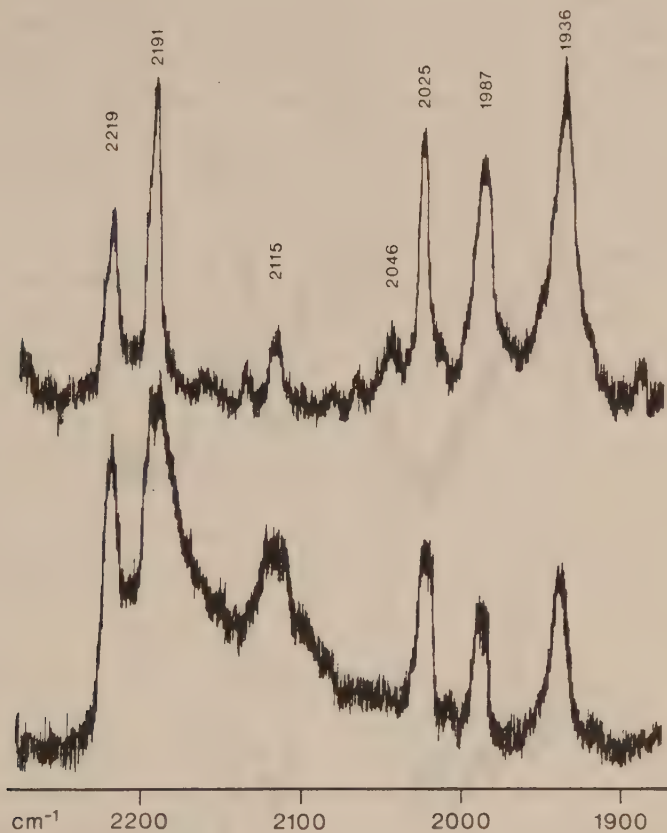


Bild 3.43 Ramanspektrum von Benzol im Bereich von 1900 bis 2250 cm^{-1}

oben: Einkanalregistrierverfahren

unten: Vielkanalregistrierverfahren und Kapillarküvette, Spalt 60 μ , Verhältnis der aufgewendeten Laserenergie 300 000 : 1

lichen Laserleistungen und Registrierzeiten aufgenommen, die Daten sind den entsprechenden Bildern zu entnehmen.

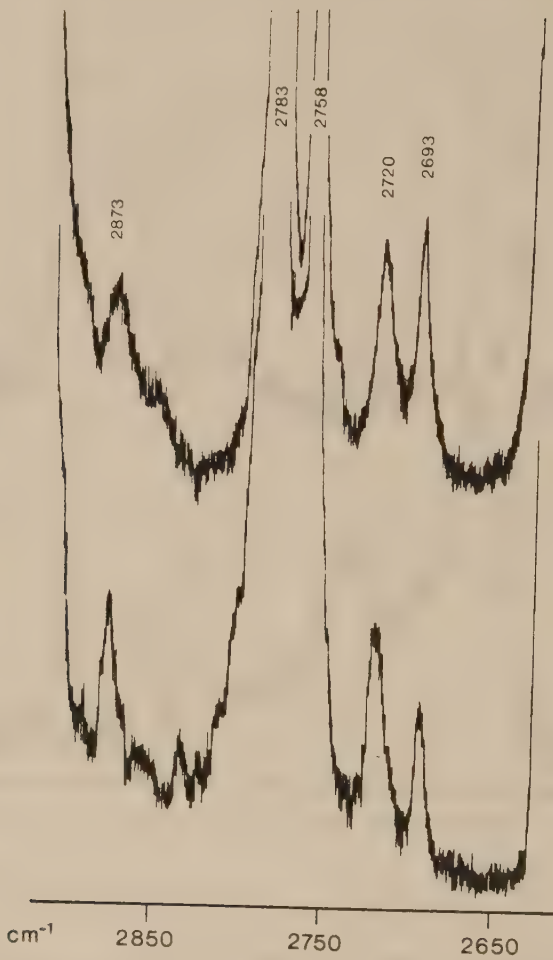


Bild 3.44 Ramanspektrum von Benzol im Bereich von 2650 bis 2900 cm^{-1}
oben: Einkanalregistrierverfahren
unten: Vielkanalregistrierverfahren und Kapillarküvette; Spalt 10μ , Verhältnis der aufgewendeten Laserenergie 4 000 : 1

Das untere Spektrum von Bild 3.43 ist in 40 ms, entsprechend zwei Halbbildern, bei 25 mW Laserleistung aufgenommen. Da für das obere Spektrum bei 800 mW eine Registrierdauer von 6 Minuten benötigt wurde, ergibt sich hier ein Verhältnis der aufgewendeten Laserenergie von fast 1:300000.

Das untere Spektrum von Bild 3.44 ist in 3 Sekunden bei 25 mW Laserleistung aufgenommen. Bei dieser Registrierzeit zeigt das Vielkanalspektrum gegenüber der Einkanalregistrierung bereits ein etwas besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

3.2.3.8. Erprobung mit gepulsten Lasern

Nach den beschriebenen Testmessungen war noch eine Erprobung mit gepulsten Lasern gemäss Bild 3.26 erforderlich.

Beim Betrieb mit Pulslasern ist nur für die kurze Dauer der Laseremission ein Ramansignal zu erwarten. In den relativ langen Pausen kann nur störender Dunkelstrom registriert werden. Wenn es möglich ist, den Detektor nur für die Zeit der Laseremission auf "Aufnahme" zu schalten, dann wird in dieser Zeit Ramansignal und Dunkelstrom registriert. In den Pausen, in denen kein Ramansignal vorhanden ist, wird der immer vorhandene Dunkelstrom nicht registriert. Diese Technik wird im Einkanal-Verfahren seit einigen Jahren erfolgreich angewendet /60/.

Bild 3.45 zeigt am Rotations-Ramanspektrum von reinem O_2 die Wirkung der Torschaltung. Erregt wurde mit einem frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser der Firma

Laser Associates. Für beide Spektren wurde diesselbe Laserenergie, in Form von 1800 Emissionen zu 2 mJ (= 3.6 J), aufgewendet. Die Laserrepetitionsfrequenz wurde mit 1 Hz absichtlich niedrig gewählt. Die Registrierzeit beträgt somit 30 Minuten. Das rechte Spektrum wurde von der SEC-Kamera integriert, wobei der Bildverstärker RCA C53047 BF1 ohne Gateschaltung betrieben wurde. Das linke Spektrum, mit n-facher

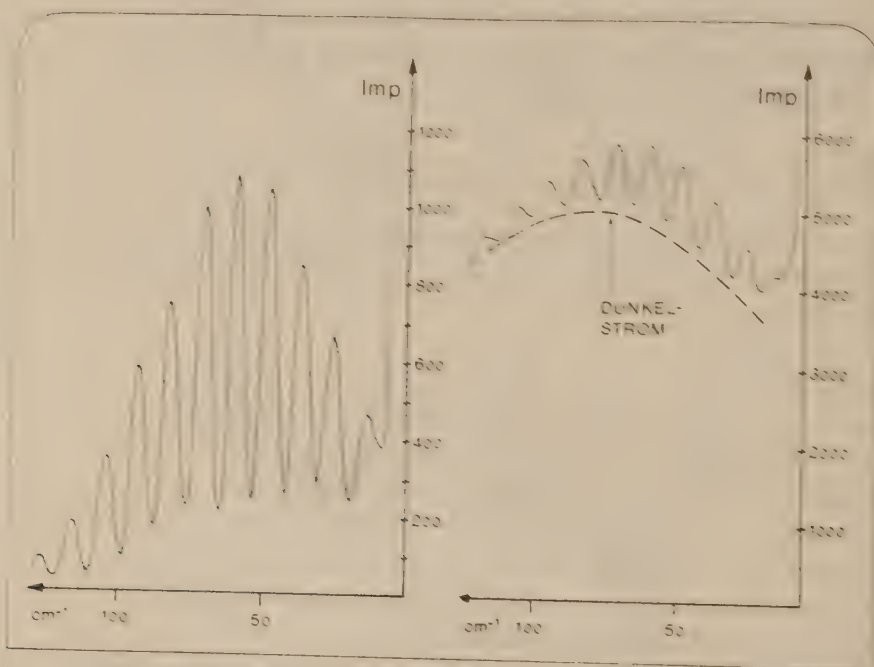


Bild 3.45 Wirkung der Dunkelstromunterdrückung am Beispiel des Rotations-Ramanspektrums von reinem O_2
 Beide Spektren wurden mit 1800 Laseremissionen, zu je 2 mJ eines Nd-YAG-Lasers in 30 min. erzeugt.
 Linkes Spektrum: Effektive Registrierzeit 1.4 ms (Gateöffnungszeit 800 ns)
 Rechtes Spektrum: Ohne Gateschaltung; Registrierzeit 30 Minuten

Schreiberempfindlichkeit aufgezeichnet, zeigt die Dunkelstromunterdrückung durch Anlegen der Gate-Impulse. Bei einer Gate-Impulsdauer von 800 ns ergibt sich eine wirksame Registrierzeit von nur 1.5 ms. Gegenüber dem linken Spektrum stand hier dieselbe Ramanintensität zur Verfügung, jedoch wurde der Dunkelstrom des Bildverstärkers im Verhältnis $1:10^6$ unterdrückt. (Da mit der SEC-Kamera Photonen zählen unmöglich ist, sind besonders Ionenimpulse des Bildverstärkers die Ursache, dass nach der langen Registrierzeit von 30 Minuten ein so starker Untergrund entsteht.)

Bild 3.46 zeigt das reine E-Phononenspektrum von LiNbO_3 . Erregt wurde mit dem frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser. Bei linear polarisierter Einstrahlung und unpolarisierter Beobachtung ($x(z, z+x)y$ -Streuengeometrie) wurden bei jedem Laserschuss die beiden intensiven TO -Phononen der Rasse A_1 auf dem Monitor beobachtet. Ein Laserschuss genügte auch, um das Spektrum zu speichern, bei etwas längerer Speicherung erschienen zusätzlich einige Linien der E-Rasse. Durch Einfügen eines Polarisators zwischen Abbildungslinse und Spalt wurden die Linien der A_1 -Phononen unterdrückt und (in der $x(z, x)y$ -Streuengeometrie) das reine Spektrum der E-Phononen erhalten. Das untere Spektrum ist mit getastetem Bildverstärker RCA C33047 BP1 und SEC-Kamera mit einer Integrationszeit von 20 Sekunden bei einer Impulsfolgefrequenz von 10 Hz registriert worden. Zum Vergleich ist das obere Spektrum gezeigt, das mit einem 800mW Argon-Laser erregt wurde, und wofür eine Registrierzeit von 6 Minuten im Einkanal-Registrierverfahren mit einem Photomultiplier benötigt wurde. Während der Registrierzeit wurden also 290 J Laserenergie verbraucht, während für das untere Spektrum nur 0.4 J benötigt wurden.

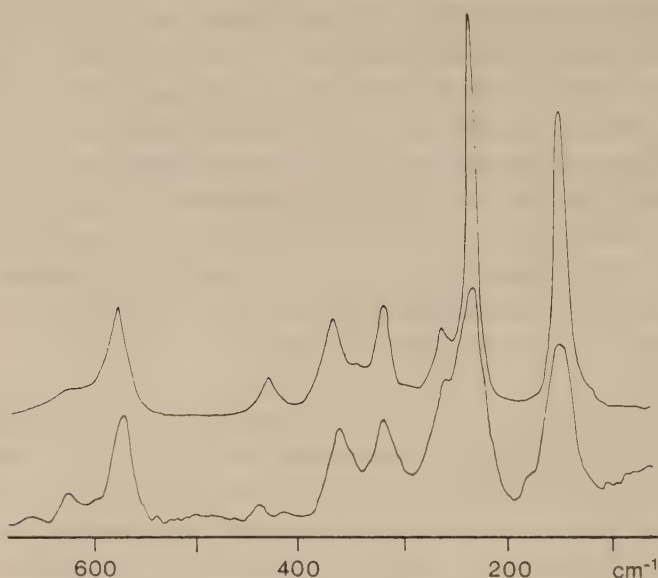


Bild 3.46 E-Phononen von LiNbO_3
oben: Registrierung mit Photomultiplier; benötigte Laserenergie 290 J.
unten: Registrierung mit Bildverstärker und Fernseh-kamera, benötigte Laserenergie 0.4 J.

Dieser Gewinn von einem Faktor 700 wird allerdings durch einen Verlust an Auflösung und einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis etwas reduziert.

Um den Vorteil der Dunkelstromunterdrückung mit der Gate-Schaltung zu demonstrieren, wurde die Laserleistung bis wenig oberhalb der Schwelle herabgesetzt, so dass die Impulsenergie nur mehr ca. 0.5 mJ betrug, und die Impulsfolgefrequenz auf 1 Hz erniedrigt. Nunmehr war eine Integrationszeit von ca. 40 Sekunden

erforderlich, um die beiden starken Linien der A_1 -Phononen zu registrieren. In Bild 3.47 sind drei Spektren gezeigt. Kurve a) gibt die Verteilung des Dunkelstromsignals über den verwendeten Bereich der Photokathode wieder (die Verteilung ist auch abhängig von der Empfindlichkeit der Fernsehkameraröhre), wenn ohne Gateschaltung 40 Sekunden integriert wurde. Kurve b) zeigt Dunkelstrom + Ramanspektrum bei einer Erregerenergie

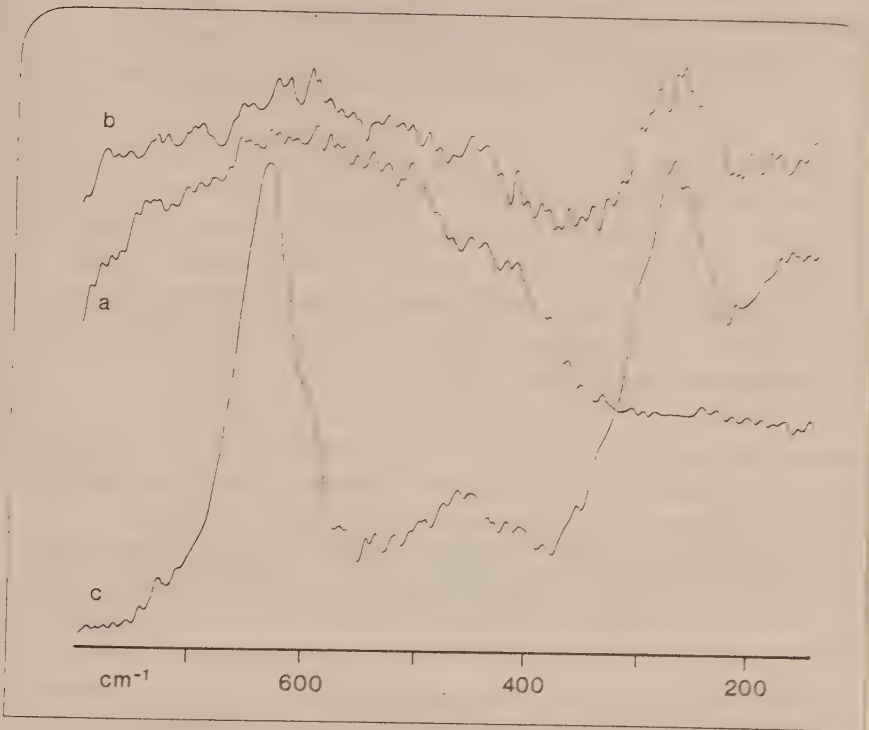


Bild 3.47 Wirkung der Dunkelstromunterdrückung am Beispiel der A_1 -Phononen von LiNbO_3
a) Dunkelstrom
b) A_1 -Phononenspektrum ohne Dunkelstromunterdrückung
c) A_1 -Phononenspektrum mit Dunkelstromunterdrückung

von ca. $0.5 \text{ mJ} \cdot 1 \text{ Hz} \cdot 40 \text{ s} = 20 \text{ mJ}$. Für das Spektrum in Kurve c) wurde bei sonst gleichen Bedingungen der Dunkelstrom durch die Gateschaltung unterdrückt, jetzt tritt die vorher im Untergrund völlig verschwundene Linie bei 630 cm^{-1} deutlich hervor.

3.2.4. Fourierspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich

Ein völlig anderes Multiplexverfahren ist die Fourierspektroskopie. Das Prinzip der Fourierspektroskopie ist seit W.A.MICHELSON bekannt und ist seit langem eine vieldiskutierte Methode der Spektralanalyse /61/.

Bis vor wenigen Jahren war die Fourierspektroskopie jedoch dem infraroten Spektralbereich vorbehalten. Dort hat die Fourierspektroskopie beachtliche Erfolge erzielt. So konnte z.B. im Spektrum des Planeten Venus die CO_2 -Bande in einer Auflösung gemessen werden, die bis dahin von Gitterspektrographen selbst im Labor nicht erreicht wurde /62,63/.

Inzwischen ist ein Fourierinterferometer für den sichtbaren Spektralbereich entwickelt worden /64/. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es interessant, dieses Multiplexverfahren in der Ramanspektroskopie anzuwenden, um es mit den oben beschriebenen Verfahren zu vergleichen.

3.2.4.1. Grundlagen der Fourierspektroskopie

Das Prinzip dieses Verfahrens soll am Michelson Interferometer erläutert werden; ausführlicher behandeln E.V.LOEWENSTEIN /65/, L.MERTZ /66/ und J.CONNES /67/ die Grundlagen zur Fourierspektroskopie.

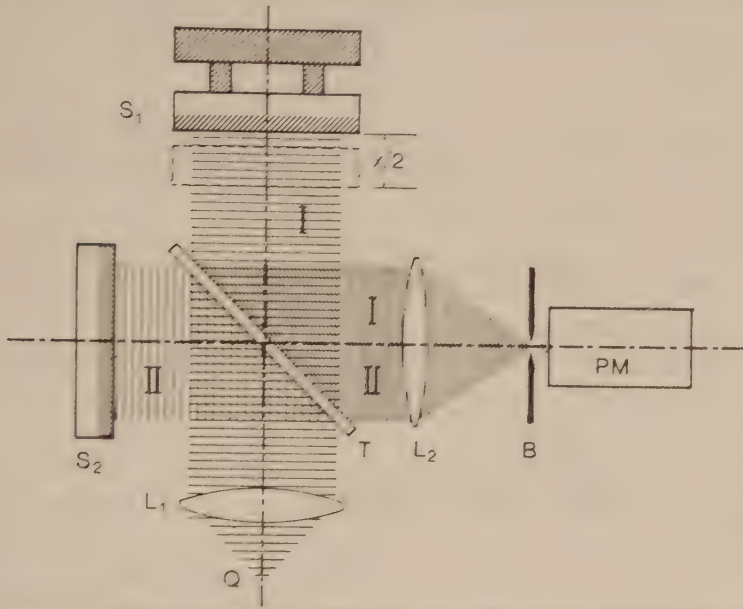


Bild 3.48 Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers
(Q) Lichtquelle, (L_1 , L_2) Linsen, (S_1) feststehender Spiegel, (S_2) verschiebbarer Spiegel, (T) Strahlteiler, (B) Blende, (PM) Photomultiplier

Bild 3.48 zeigt eine schematische Darstellung des Michelson-Interferometers. Das von der Lichtquelle Q ausgehende Licht werde zunächst als monochromatisch angenommen. Durch den Strahlteiler T wird das einfallende Bündel in die Strahlenbündel I und II zerlegt und von den Spiegeln S_1 bzw. S_2 in sich reflektiert. Nach erneuter Reflexion an T vereinigen sich die Lichtbündel zu I + II.

Das Bündel I liefert in der Brennebene die Amplitude

$$u_I = \cos 2\pi \nu_0 t,$$

während Bündel II aufgrund des zusätzlichen Weges x eine Phasenverschiebung $2\pi \nu_0 x$ erfährt. Für die Amplitude u_{II} gilt demnach:

$$u_{II} = \cos(2\pi \nu_0 t - 2\pi \nu_0 x).$$

Für die Amplitude u der Lichterregung in F folgt:

$$u = u_I + u_{II},$$

$$u(x) = 2 \cos(2\pi \nu_0 t) \cdot \cos(2\pi \nu_0 x).$$

Die Intensität ergibt sich aus dem zeitlichen Mittel von $|u|^2$

$$J(x) = \langle |u|^2 \rangle = 1 + \cos(2\pi \nu_0 x).$$

Beim Einstrahlen mit monochromatischem Licht schwankt die Intensität cosinus-förmig zwischen 0 und einem Maximalwert, sobald der Spiegel S1 längs der optischen Achse verschoben wird. Strahlt die Quelle Q ein kontinuierliches Spektrum $S(\nu)$ aus, so erhalten wir durch Integration über alle Frequenzen wieder die Intensität in Abhängigkeit von der jeweiligen Position des Spiegels S1.

$$\mathcal{I}(x) = \int_0^{\infty} S(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu x)] d\nu$$

bzw.

$$\mathcal{I}(x) = S_0 + \int_0^{\infty} S(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu.$$

Aus der Kenntnis von $\mathcal{I}(x)$ für alle x lässt sich $S(\nu)$ berechnen,

$$S(\nu) = \mathcal{I}_0 + \int_0^{\infty} \mathcal{I}(x) \cos(2\pi\nu x) dx.$$

In der Praxis bricht man die Messung bei $x_{\max}$ ab. Dies bedeutet, dass man das Interferogramm nur innerhalb des Intervalles $(0, x_{\max})$ beobachtet. Damit erhält man ein von $S(\nu)$ abweichendes Spektrum $S'(\nu)$

$$S'(\nu) = \mathcal{I}_0 + \int_0^{x_{\max}} \mathcal{I}(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$

$S'(\nu)$ ist die Faltung von $S(\nu)$ mit der Fouriertransformation der Spaltfunktion.

Häufig wird $\mathcal{I}(x)$ nur an diskreten x -Werten im Abstand d gemessen. Für die Berechnung von $S(\nu)$ steht dann die Funktion

$$\mathcal{I}''(x) = \mathcal{I}(x) \sum_n \delta(x - nd)$$

zur Verfügung. Hieraus kann man das modifizierte Spektrum $S''(\nu)$ errechnen.

Durch Verschiebung des Spiegels S1 um $x/2$ wird für achsenparallele Bündel der Gangunterschied in den Teilbündeln I und II genau x . Geneigte Bündel weisen jedoch mit zunehmender Bündelneigung einen immer grösser werdenden Gangunterschied auf. Bei monochromatischem Licht entsteht dadurch ein System von abwechselnd hellen und dunklen Ringen, deren Radien mit wachsender Spiegelverschiebung schrumpfen. Während die Weglänge x vergrößert wird, variiert die Intensität in jedem Punkt der Brennebene sinus-förmig. Das vom Photomultiplier aufgenommene Interferogramm zeigt damit keinerlei Intensitätsschwankungen. Aus diesem Grunde muss eine Aperturblende in der Brennebene angebracht werden. Bei monochromatischem Licht berechnet sich der Radius des ersten dunklen Ringes zu:

$$r_1 = f \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{x_{\max}}},$$

wobei f die Brennweite des verwendeten Objektivs ist. Erfüllt der Radius r_B der kreisförmigen Blende die Bedingung

$$r_B \approx \frac{r_1}{2},$$

so ist damit gewährleistet, dass der Gangunterschied über den Bündelquerschnitt während der Messung praktisch konstant bleibt.

3.2.4.2. Vorteile des Fourierinterferometers in der Spektralanalyse

Die Vorteile des Interferometers in der Spektralanalyse sind in der Literatur ausführlich beschrieben /68,69,70/ und sollen hier nur knapp dargelegt werden.

Da im Fourierinterferometer die Wellenzüge unterschiedlicher Frequenz nicht räumlich getrennt werden, erfasst der Detektor stets die Energie des gesamten Spektrums. Dies ist der bekannte Multiplexvorteil.

Ein weiterer Vorteil ist die kreisförmige Aperturblennde. Im Vergleich zu einem herkömmlichen Gittermonochromator ermöglicht das Fourierinterferometer bei gleichem Auflösungsvermögen einen höheren Lichtdurchsatz.

Will man ein Spektrum mit doppelter Auflösung registrieren, so wird beim Fourierinterferometer lediglich eine Verdoppelung der Spiegelverschiebung nötig. Daraus resultiert eine Verdoppelung der Messzeit. Bei herkömmlichen Gittermonochromatoren wird doppelte Auflösung nur durch Halbierung der Spaltbreite erreicht. Damit nimmt aber das Signal um einen Faktor 4 ab. Um das Signal-Rausch-Verhältnis nicht zu verringern, muss die 16-fache Registrierzeit aufgewendet werden.

Verwendet man zum Fourierinterferometer einen online-Rechner, der die gewonnenen Messdaten unmittelbar verarbeitet, so kann man auf einem Display das Spektrum über den gesamten Spektralbereich darstellen. Dabei

entspricht die Auflösung gerade der bis zum jeweiligen Zeitpunkt gewonnenen Datenmenge. Die Messung kann abgebrochen werden, sobald die Auflösung den gewünschten Wert erreicht hat. Beim Gittermonochromator muss die gewünschte Auflösung vor Beginn der Messung festgelegt werden. Eine zu geringe Auflösung erfordert dann die Wiederholung der gesamten Messung mit entsprechend kleineren Spaltbreiten.

3.2.4.3. Anwendung des Fourierinterferometers in der

Ramanspektroskopie

Die oben genannten Vorzüge des Fourierinterferometers lassen einen vorteilhaften Einsatz in der Ramanspektroskopie erhoffen. Insbesondere ist ein Vergleich mit der entwickelten "Bildverstärker-Fernsehkamera-Multiplexregistrierung" interessant.

Der Multiplexvorteil des Fourierinterferometers ist jedoch einer schwerwiegenden Einschränkung unterworfen. Da stets die gesamte Energie des Spektrum vom Detektor erfasst wird, sind die statistischen Zählratenschwankungen von dieser Gesamtenergie abhängig. Das bedeutet, dass die statistische Rauschbreite während der gesamten Messung im Wesentlichen von der Intensität der stärksten Linie abhängt. Für den Multiplexvorteil G gilt:

$$G = \sqrt{\frac{n + n_D \cdot m}{n + n_D}},$$

wobei n die mittlere Zählrate des Interferogramms, n_D die Dunkelstromzählrate des Detektors und m die

Zahl der spektralen Elemente bedeutet. Die Gleichung zeigt, dass der Multiplexvorteil von starken Spektrallinien, also grossem n im Vergleich zu n_D , reduziert wird.

Da in der Ramanspektroskopie neben schwachen Signalen häufig Linien mit Zählraten von 10^6 Imp/s auftreten, bedeutet dies, dass der Multiplexvorteil nahezu vollständig verloren geht. Für $n = 10^6$ Imp/s, $n_D = 10$ Imp/s und $m = 10^5$ ist $G = 1.5$. Will man den Multiplexvorteil erhalten, so müssen durch Filter die Bereiche mit ausschliesslich schwacher Gesamtintensität selektiert werden. In Flüssigkeiten und Festkörpern ist die enorm starke Streuung der Erregerlinie besonders zu beachten.

Der zweite wesentliche Vorteil einer grossen, kreisförmigen Eintrittsöffnung mit dem damit verbundenen hohen Lichtdurchsatz kommt bei der Anwendung in der Ramanspektroskopie nur in sehr beschränktem Umfang zur Geltung. Zur Erregung von Ramanspektren werden ausschliesslich Laser verwendet. Das Laserlicht wird in die Probe fokussiert. Die zur Ramanstreuung erregten Moleküle befinden sich damit in erster Näherung in einem Zylinder von 10 bis 50 μm Durchmesser und einigen 100 μm Länge. Um diesen Streuzylinder auf die Eintrittsöffnung eines Spektralapparates abzubilden, genügt ein Eintrittsspalt, denn eine kreisförmige Öffnung kann ohnehin nicht ausgeleuchtet werden. Eine geeignete optische Anordnung auf der Probenseite könnte allerdings den Energievorteil des Fourierinterferometers deutlich machen. Dieser Vorteil kann auch genutzt werden, falls die Probe der Energiedichte im Fokus bei hoher Laserleistung nicht standhält. Hier wird man die maximal mögliche Energiedichte in einem

flächenförmig ausgebreiteten Volumen erzeugen und somit den Fähigkeiten des Interferometers anpassen.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Die Verwirklichung eines Fourierinterferometers im sichtbaren Spektralbereich stellt extreme Genauigkeitsanforderungen an die Feinmechanik und Elektronik. In der Ramanspektroskopie ist es jedoch nur in solchen Fällen einem Gitterspektrometer vorzuziehen, in denen die besonderen Eigenschaften der Fourierspektroskopie berücksichtigt werden können.

4. Messergebnisse und deren Interpretation

Ein Molekül, dessen Schwingungszustände nur mit Hilfe des Hyper-Ramaneffektes vollständig vermessen werden können, ist z.B. das Tetrachloräthylen (C_2Cl_4). Dieses Molekül weist D_{2h} -Symmetrie auf. Es hat 12 Grundschnvingungen. Sechs Grundschnvingungen sind Raman-aktiv (drei der Rasse A_g , zwei der Rasse B_{1g} und eine der Rasse B_{2g}). Fünf Grundschnvingungen sind infrarotaktiv (eine der Rasse B_{1u} , zwei der Rasse B_{2u} und zwei der Rasse B_{3u}). Eine Grundschnvingung, die sogenannte Twisting-Schnvingung mit der Symmetrierasse A_u , ist sowohl infrarot- als auch Raman-inaktiv.

Die Gesamt-Representation lautet somit:

$$\Gamma = 3A_g + 2B_{1g} + 1B_{2g} + 1B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u} + A_u.$$

Der Hyper-Ramaneffekt erlaubt die direkte Beobachtung der A_u -Schnvingung. Obwohl in den letzten Jahren einige Hyper-Ramanspektren von Flüssigkeiten und Gasen veröffentlicht wurden /71,72/, so wurden in diesen Arbeiten jeweils nur solche Schnvingungen beobachtet, die auch IR-aktiv sind. Erst relativ spät gelang der direkte Nachweis einer nur im Hyper-Ramaneffekt aktiven und sonst inaktiven Schnvingung /73/. Die dabei untersuchte Substanz war Benzol. Andeutungen von inaktiven Schnvingungen wurden auch in Äthan und Äthylen im Gaszustand bei hohen Drücken gefunden /74/. Diese Spektren waren allerdings von so schlechter Auflösung, dass eine genaue Bestimmung der Wellenzahlen dieser Banden nicht möglich war. Somit kann gesagt werden, dass bisher nur eine einzige inaktive Schnvingung, nämlich

die Librationsschwingung im NH_4Cl -Kristall /75,76/, über die Registrierung des Hyper-Ramanspektrums in der Literatur veröffentlicht worden ist.

Die Fundamentalschwingungen von Tetrachloräthylen (C_2Cl_4) wurden sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum sehr ausführlich untersucht /77,78,79,80,81,82/. Das Molekül hat, zur Punktgruppe D_{2h} gehörend, neben drei zueinander orthogonalen zweizähligen Achsen und drei Symmetrieebenen auch ein Inversionszentrum. Die Verteilung der Frequenzen auf die einzelnen Symmetrierassen ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Hier ist auch das Symmetrieverhalten (symmetrisch (+1) oder antisymmetrisch (-1)) der Schwingung zu den jeweiligen Symmetrieelementen angegeben. Ausserdem kann an der Tabelle 4.1 die Aktivität der Schwingung bezüglich Infrarotabsorption, Ramaneffekt und Hyper-Raman-effekt entnommen werden.

Die möglichen Schwingungsformen des ebenen Moleküls C_2Cl_4 zeigt Bild 4.1 (nach Ref. /83/).

In Tabelle 4.2 sind die Messergebnisse bisheriger Messungen aus dem linearen Ramaneffekt bzw. aus Infrarotspektren an C_2Cl_4 zusammengestellt. Es ist zu bemerken, dass die Linien bei ca. 908 cm^{-1} und 770 cm^{-1} in verschiedenen Arbeiten der Valenzschwingung $\nu_9(\text{B}_{2u})$ und $\nu_{11}(\text{B}_{3u})$ in verschiedener Weise zugeordnet werden.

Durch die von den Verfassern der Arbeit /84/ durchgeführte Normalkoordinatenanalyse der perhalogenierten Äthylene wird jedoch die dort angegebene Zuordnung fundierter begründet. In dieser Arbeit wird auch zum

Tabelle 4.1: Charaktertabelle der Punktgruppe D_{2h} (nach Ref. /13/ und /15/)
Mögliche Schwingungsformen für ein ebenes X_2Y_4 -Molekül

Rasse	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$	Raman-Aktivität	Infrarot-Aktivität	Hyper-Raman-Aktivität	Schwingungen X_2Y_4 eben (*)
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	-	-	$2\nu, 1\delta$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	α_{xy}	-	-	$1\nu, 1\delta$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	α_{zx}	-	-	1ν
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	α_{yz}	-	-	-
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-	β_{xyz}	1τ
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-	μ_z	$\beta_{zzz}, \beta_{yyz}, \beta_{zzx}$	1δ
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-	μ_y	$\beta_{yyy}, \beta_{xxy}, \beta_{yzz}$	$1\nu, 1\delta$
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-	μ_z	$\beta_{xxx}, \beta_{zzx}, \beta_{xyy}$	$1\nu, 1\delta$

*) ν : Valenzschwingungen

δ : Deformationsschwingungen

τ : Torsionsschwingungen

γ : nicht ebene Deformationsschwingungen

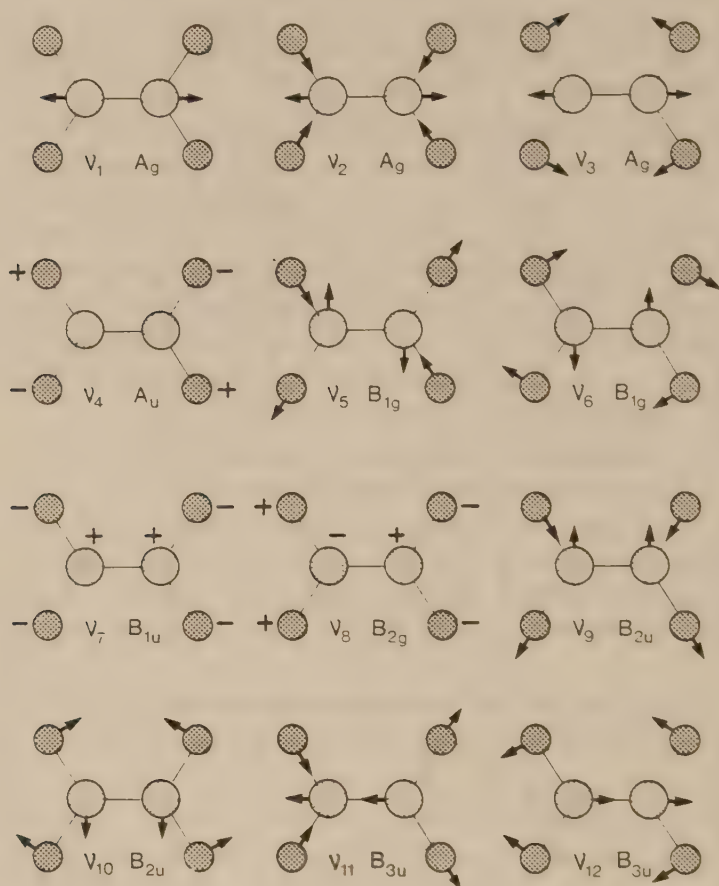


Bild 4.1 Schwingungsformen des ebenen Moleküls C_2Cl_4
(D_{2h} -Symmetrie) (nach Ref. 83)

erstenmal eine Schätzung für die Frequenz der inaktiven Torsionsschwingung $v_4(A_u)$ mit 110 cm^{-1} angegeben.

Tabelle 4.2: Beobachtete Fundamentalschwingungen von Tetrachloräthylen (C_2Cl_4)
und ihre Zuordnung aus Raman- und Infrarot-Spektren

Schwingung	a	b	c	d	e	f
ν_1 (A_g)	1571 - 1572	1571	1577	1573	1571	1572
ν_2 (A_g)	447 - 448	447	-	447	447	447
ν_3 (A_g)	235 - 236	237	-	236	235 *	236
ν_4 (A_u)	-	-	-	-	110	106
ν_5 (B_{1g})	994 - 1000	1000	994	994	1000	994
ν_6 (B_{1g})	347	347	345	347	347	347
ν_7 (B_{1u})	-	288	288	287	288	288
ν_8 (B_{2g})	511 - 512	512	513	512	512	512
ν_9 (B_{2u})	781 - 784	782	777	776	908	908
ν_{10} (B_{2u})	-	194	176	176	176	176
ν_{11} (B_{3u})	-	913	908	906	777	777
ν_{12} (B_{3u})	-	318	310	309	310	309

* geschätzt

- a) Ref. /78/ d) Ref. /81/
 b) Ref. /77/ e) Ref. /84/
 c) Ref. /79/ f) vorliegende Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hyper-Ramanspektrum von C_2Cl_4 registriert, um die Wellenzahl der ν_4 -Bande direkt zu bestimmen. Die Spektren wurden mit einem Nd-YAG-Laser der Firma MBB, München, mit einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Einzelimpulsenergie von 4 mJ erregt und mit einem Ramanspektrometer der Firma Spex, Typ 14018, gesteuert von einem DEC PDP-11 Computer-System, registriert. Die vom Photomultiplier (RCA C31034-A-02, gekühlt auf -30°C) kommenden Impulse wurden verstärkt und gelangten in einen steuerbaren Diskriminator. Die Gate-Öffnungszeit betrug 200 ns. Durch entsprechende Verzögerung der Impulse konnte erreicht werden, dass sich die synchronisierten Gate-Öffnungsimpulse und die Laser-Impulse vollständig überlappten. Durch diese Massnahmen konnte die Dunkelstromzählrate von 10 Imp/s (ungetastet) auf 0.01 Imp/s in der getasteten Betriebsart reduziert werden. Die Signalimpulse wurden einem Zählengang einer PDP-11 zur Speicherung und zur weiteren Verarbeitung eingegeben.

Als Voruntersuchung wurde zunächst das Hyper-Ramanspektrum von reinem CCl_4 registriert. Dieses Molekül weist T_d -Symmetrie auf und gestattet somit das Auftreten der Hyper-Rayleighstreuung. Im Hyper-Ramanspektrum sind folgende Linien erlaubt /72/ $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$. Bild 4.2 zeigt die relativ starke Hyper-Rayleigh-Linie bei 530 nm. Daneben sind bei 314, 762 und 790 cm^{-1} in Bezug auf Stokessche Verschiebung einige Hyper-Ramanlinien zu erkennen. Das Linienpaar bei $762/790\text{ cm}^{-1}$ entsteht durch Fermi-Resonanz, wie sie auch im linearen Ramaneffekt beobachtet wird. Dabei handelt es sich um eine Resonanz-Kopplung einer Fundamentalschwin-

gung ($\nu_3(\text{F}_2)$) mit einer Ramanlinie zweiter Ordnung (Kombination von $\nu_1(\text{A}_1)$ mit $\nu_4(\text{F}_2)$) gleicher Symmetrie.

In Bild 4.3 ist dieses Dublett nochmals mit grösserer Verstärkung registriert dargestellt. Die Trennung in zwei Linien ist deutlich zu erkennen, während ein entsprechendes Hyper-Ramanspektrum anderer Autoren /72/ wegen zu geringer spektraler Auflösung diese Trennung nicht zeigt.

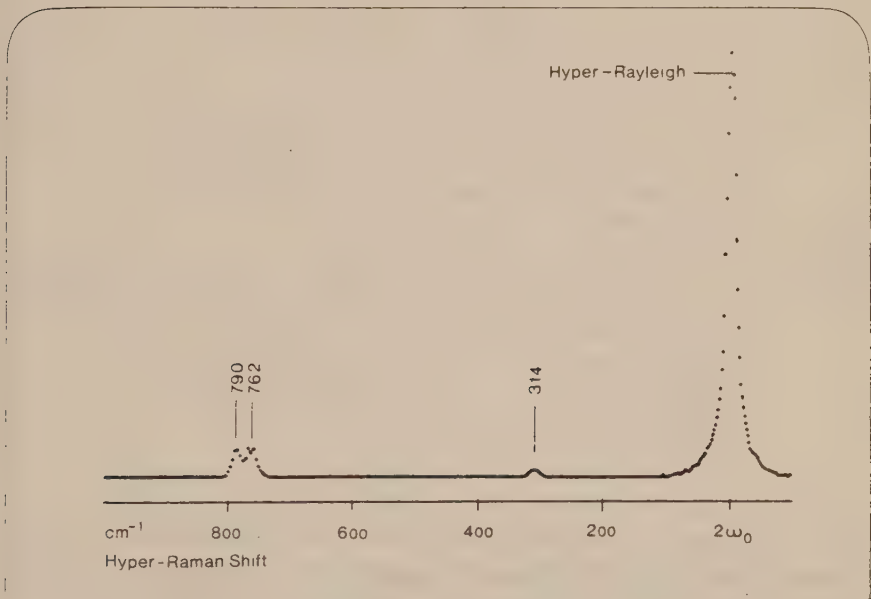


Bild 4.2 Hyper-Rayleigh- und Hyper-Ramanspektren von CCl_4 .
Erregerlicht: Nd-YAG ($1.06 \mu\text{m}$)
Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
Messzeit: 100 s/Messpunkt
Abstand der Messpunkte: 4 cm^{-1}

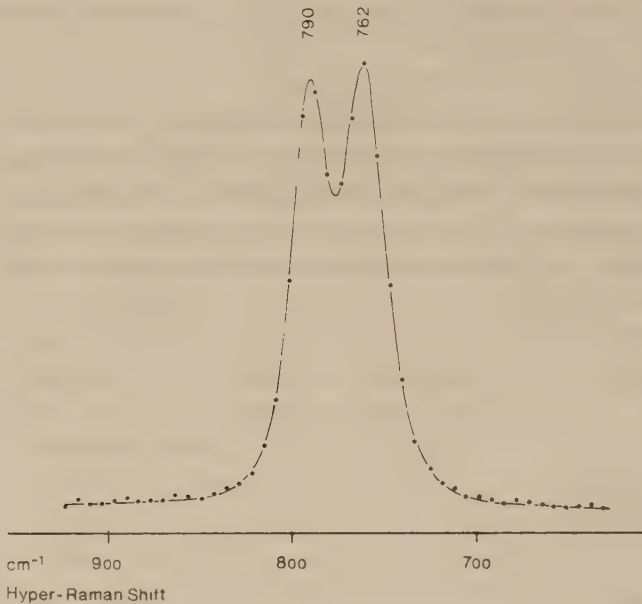


Bild 4.3 Ausschnitt aus dem Hyper-Ramanspektrum von CCl_4 (Fermi-Resonanzlinien)
Erregerlicht: Nd-YAG ($1.06 \mu\text{m}$)
Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
Messzeit: 200 s/Messpunkt
Abstand der Messpunkte: 5 cm^{-1}

Das in Bild 4.3 dargestellte Spektrum wurde unter Verwendung einer Photonen-zählelektronik in einer Registrierzeit von vier Stunden aufgenommen. In Bild 4.4 ist ein entsprechendes Spektrum dargestellt, das man erhält, wenn man ein optisches Vielkanal-Registriersystem (Bildverstärker und Fernsehaufnahmesystem) verwendet. Die gesamte Registrierzeit betrug hierbei nur 12 Minuten.

Die im Hyper-Ramanspektrum von CCl_4 erlaubte Bande bei 459 cm^{-1} konnte ebenfalls nachgewiesen werden. In Bild 4.5 ist diese Bande deutlich zu sehen. Die zweifach entartete Linie $\nu_2(\text{E})$ bei 218 cm^{-1} , welche im

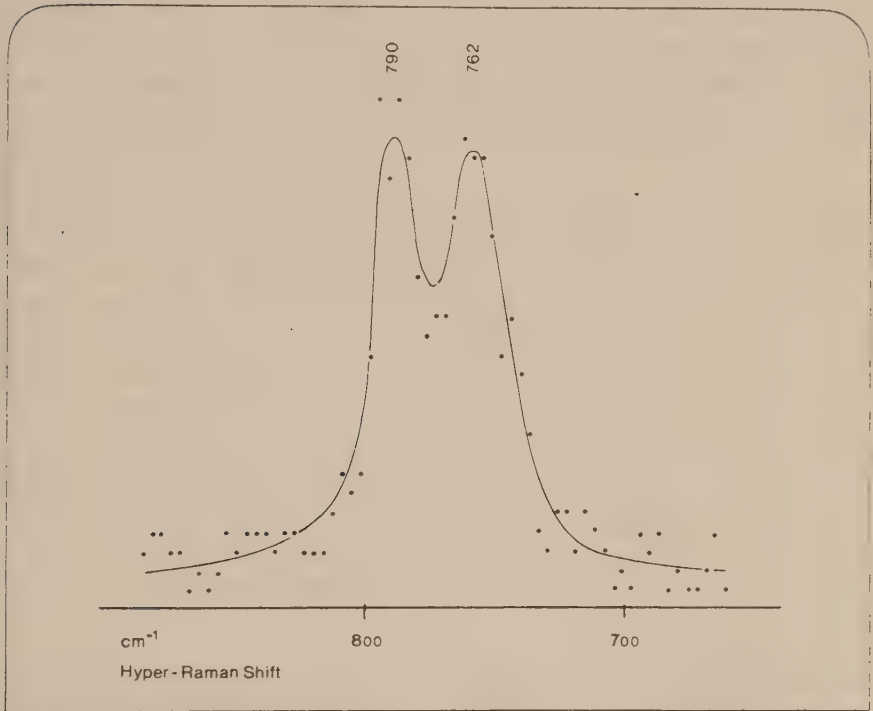


Bild 4.4 Ausschnitt aus dem Hyper-Ramanspektrum von CCl_4 (Fermi-Resonanzlinien)
Erregerlicht: Nd-YAG ($1.06\text{ }\mu\text{m}$)
Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
Messzeit: 720 s (entspr. 2.8 s pro spektr. Element)

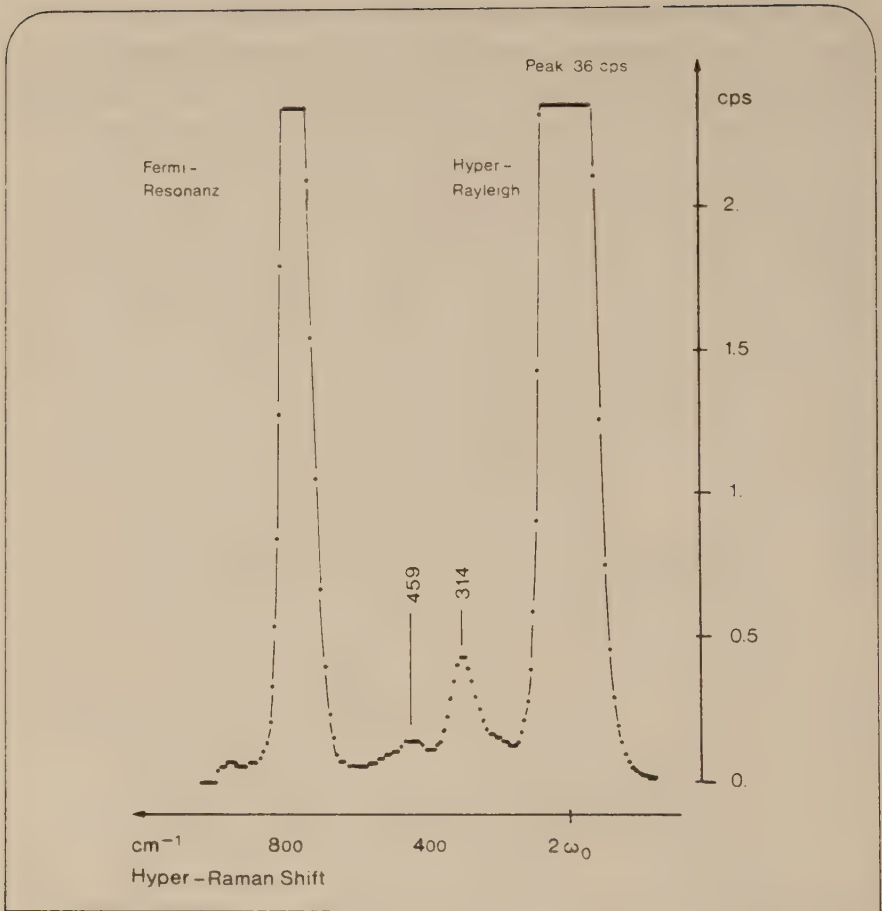


Bild 4.5 Hyper-Rayleigh- und Hyper-Ramanspektrum von CCl_4
Erregerlicht: Nd-YAG ($1.06 \mu\text{m}$)
Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
Messzeit: 100 s/Messpunkt
Abstand der Messpunkte: 10 cm^{-1}

linearen Ramaneffekt hohe Intensität zeigt, ist im Hyper-Ramaneffekt nicht beobachtbar. Die Aktivität der A_1 - und F_2 -Moden und die Inaktivität der E-Moden im Hyper-Ramanspektrum steht im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen für Moleküle mit T_d -Symmetrie. Bemerkenswert sind die markanten Unterschiede der relativen Intensitäten der Linien im normalen und im Hyper-Raman-effekt. Im Hyper-Ramaneffekt haben gerade jene Moden verhältnismässig hohe Intensität, die auch im Infrarotspektrum eine vergleichsweise starke Absorption zeigen (z.B. F_2 -Moden).

Nachdem die Lage und relative Intensität der Hyper-Rayleigh- und Hyper-Raman-Linien von CCl_4 vermessen war, wurde die Substanz als Justierhilfe in einer Mischung von 25 Vol % CCl_4 und 75 Vol. % C_2Cl_4 verwendet, um das Spektrum von C_2Cl_4 zu registrieren. Nach einem Probenwechsel ist zumindest eine erneute optische Justierung nötig. C_2Cl_4 besitzt jedoch, wie oben schon erwähnt, keine Hyper-Rayleighlinie, und ein Justieren nach den extrem schwachen Hyper-Ramanlinien ist ausserordentlich zeitraubend; deshalb wurde diese Mischung verwendet.

Bild 4.6 zeigt das Hyper-Ramanspektrum der CCl_4 - C_2Cl_4 -Mischung im Bereich von -100 bis 400 cm^{-1} . Bild 4.7 zeigt das Hyper-Ramanspektrum derselben Substanz im Bereich von -100 bis 1000 cm^{-1} . Das Spektrum lässt deutlich vier Linien bei 106 , 285 , 780 und 905 cm^{-1} erkennen. Eine Schulter bei 310 cm^{-1} sowie ein Gross- teil der Intensität der Bande bei 780 cm^{-1} (unaufgelöstes Fermiresonanz-Dublett mit seinem Schwerpunkt etwa zwischen den Linien 762 und 790 cm^{-1}) gehören zum Hyper-Ramanspektrum von CCl_4 . Die Banden bei 285 ,

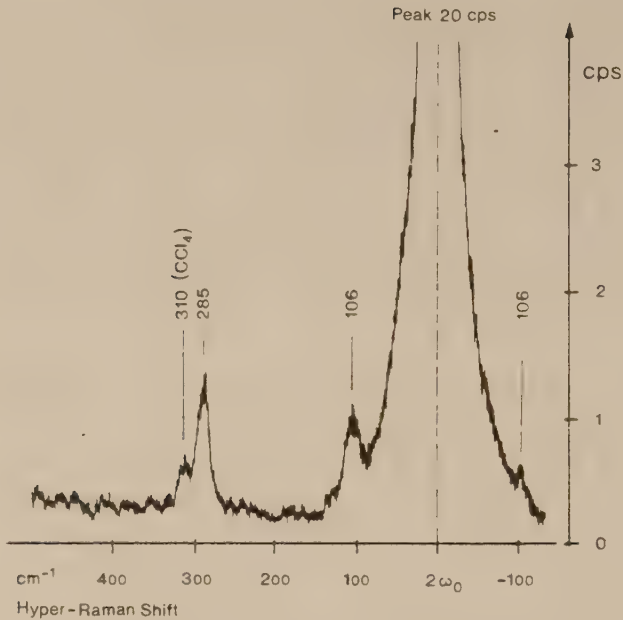


Bild 4.6 Hyper-Ramanspektrum einer Mischung von 25 % CCl_4 und 75 % C_2Cl_4
 Erregerlicht: Nd-YAG (1.06 μm)
 Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
 Messzeit: 200 s/Messpunkt
 Abstand der Messpunkte: 5 cm^{-1}

780 und 905 cm^{-1} entsprechen den IR-aktiven Schwingungen $\nu_7(\text{B}_{1u})$, $\nu_{11}(\text{B}_{3u})$ und $\nu_9(\text{B}_{2u})$. Die Bande bei 106 cm^{-1} stimmt mit dem erwarteten Wert von 110 cm^{-1} sehr gut überein.

Die einzelnen Messpunkte haben einen spektralen Abstand von 5 cm^{-1} . Die Genauigkeit der Wellenzahlenbe-

stimmung wurde zu $106 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt. Mit dem Nachweis der Linie bei 106 cm^{-1} für die Torsionsschwingung von C_2Cl_4 ist es damit zum erstenmal gelungen, die Wellenzahl einer inaktiven Schwingung durch Aufnahme eines Hyper-Ramanspektrums einer Flüssigkeit direkt zu bestimmen.

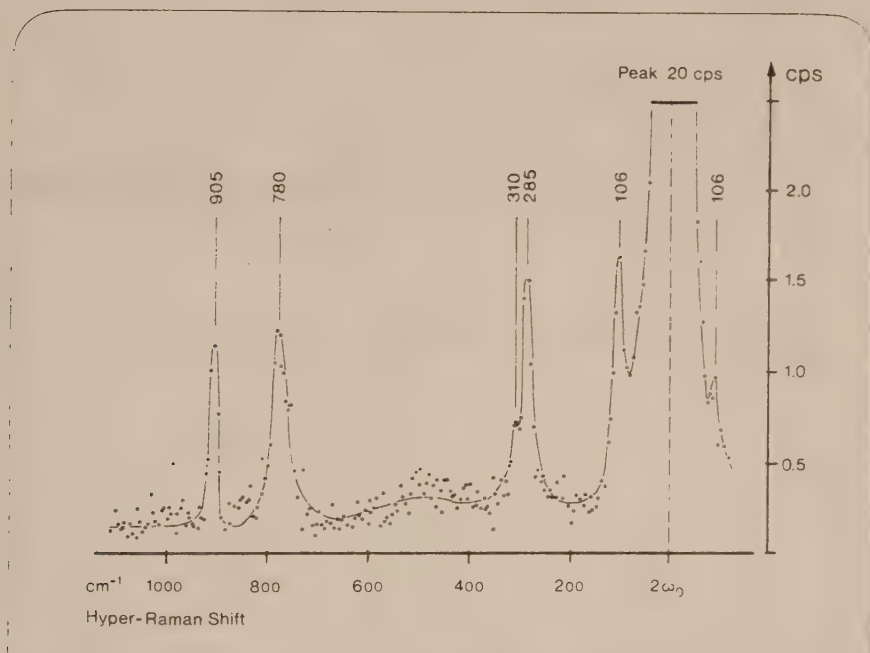


Bild 4.7 Hyper-Ramanspektrum einer Mischung von 25 % CCl_4 und 75 % C_2Cl_4
 Erregerlicht: Nd-YAG
 Erregerleistung: 5000 Imp/s, 4 mJ/Imp
 Messzeit: 200 s/Messpunkt
 Abstand der Messpunkte: 5 cm^{-1}

Weiterhin wurde versucht, die ν_4 -Bande durch Aufnahme von Ramanspektren höherer Ordnung zu manifestieren. Bild 4.8 zeigt das unter Verwendung einer 20 m langen Kapillar-Küvette registrierte Ramanspektrum von C_2Cl_4 . Es wurde eine Vielzahl von Ramanlinien höherer Ordnung vermessen. Um die Ramanlinien eindeutig zuordnen zu können, wurden Messungen des Depolarisationsgrades vorgenommen. Die Linien bei 648, 1004, 1025 und 1080 cm^{-1} sind stark polarisiert, während die meisten der anderen Ramanlinien depolarisiert sind. Es bestätigt sich, dass die Fundamentalschwingung $\nu_5(B_{1g})$ der depolarisierten Ramanlinie bei 994 cm^{-1} entspricht, während die polarisierte Linie bei 1004 cm^{-1} nur durch eine Dreifach-Kombinationsschwingung erklärt werden kann.

Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

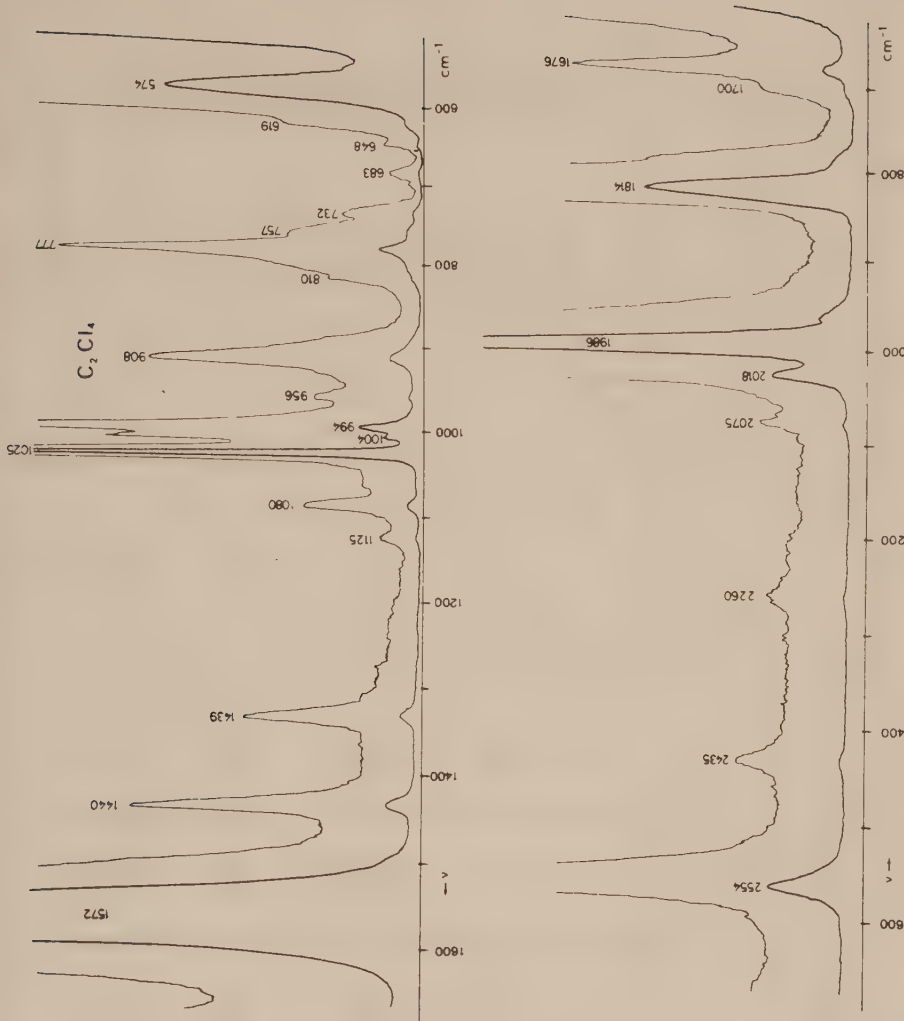


Bild 4.8 Ramanspektrum von C_2Cl_4 aufgenommen mit Kapillarküvettenanordnung (Bereich: $550 - 2600 \text{ cm}^{-1}$)
 Erregerlicht: Argon-Laser, 488 nm
 Erregerleistung: 500 mW
 Registriergeschw.: $20 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$
 Spaltbreite: 3 cm^{-1}
 Zeitkonstante: 2 s

Tabelle 4.3: Schwingungsspektrum von Tetrachloräthylen (C_2Cl_4) in der flüssigen Phase (Wellenzahlen in cm^{-1}).

Infra- rot a	Raman			ρ_s d	Hyper- Raman d	Zuordnung
	b	c	d			
152	-	176	176	0.7	<u>106</u>	ν_4 (a_u)
176	218 ?	-	218	?		$\nu_2-\nu_7$ (B_{1u})
224	<u>235</u>	<u>236</u>	<u>236</u>	0.5		ν_{10} (b_{2u})
	-	287	288		<u>285</u>	$2\nu_4$ (A_{1g})
	-	309	309	dp? dp?	<u>310</u>	$\nu_2-\nu_3$ (B_{3u})
288						$\nu_8-\nu_7$ (B_{3u})
<u>310</u>						ν_3 (a_{1g})
328	<u>347</u>	<u>347</u>	<u>347</u>			(b_{1u})
345				0.79		(b_{3u})
405						$\nu_{11}-\nu_2$ (B_{3u})
433						(b_{1g})
	<u>477</u>	<u>477</u>	<u>477</u>	0.09		(B_{2u})
	464	467	467	0.1		(B_{2u})
465						(a_g)
						(A_g)
						(B_{2u})

Infra- rot a	Raman			g_s d	Hyper- raman d	Zuordnung
513	-	-	500 s	dp?		?
549	<u>512</u>	<u>512</u>	<u>512</u>	0.78		ν_8 (b _{2g}) $\nu_{11}-\nu_3$ (B _{3u}) $\nu_{12}+\nu_3$ (B _{3u}) $\nu_9-\nu_6$ (B _{3u}) $2\nu_7$ (A _g) $\nu_{10}+\nu_2$ (B _{2u}) $\nu_9-\nu_7$ (B _{3g}) $\nu_6+\nu_{12}$ (B _{2u}) $\nu_5-\nu_6$ (A _g) $\nu_5-\nu_{12}$ (B _{2u})
562	574	574	574	0.02		?
623	631 ?	-	620	dp		
642	-	-	648	p		
681	-	-	683	dp		
703.4						$\nu_5-\nu_7$ (A _u) $\nu_2+\nu_7$ (B _{1u}) $\nu_9-\nu_{10}$ (A _g) $\nu_2+\nu_{12}$ (B _{3u}) $\nu_5-\nu_3$ (B _{1g}) ν_{11} (b _{3u}) $\nu_2+\nu_6$ (B _{1g})
720.8	726 ?	-	732	p		
756.5	-	-	757	dp		
<u>777</u>	782	776	777	0.6	780	
	-	-	795	dp		

Infra rot a	b	c	d	ρ_s d	Hyper- Raman d	Zuordnung
802.6	-	-	810	dp		$\nu_7 + \nu_8$ $\nu_9 - \nu_4$?
843.2	-	906	908	0.6	<u>905</u>	ν_9 $\nu_{10} + \nu_{11}$?
<u>908</u>	-	-	956	dp		ν_9 $\nu_{10} + \nu_{11}$?
979.2	-	994	994	0.75		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
994.5	1000	994	994	p		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
-	-	-	1004	p		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1025	1025	1023	1025	dp		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
-	-	-	1058	p		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
-	-	1081	1080	p		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1104	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1123	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1144	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1169	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1201	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$
1223	-	-	1125	dp?		ν_5 $\nu_8 + \nu_{11} - \nu_7$ $2\nu_8$

Infra- rot a	Raman			$\mathcal{S}_s$	Hyper- raman d	Zuordnung
	b	c	d			
1251	-	1338	1339	p		$\nu_6+\nu_9$ (B_{3u}) $\nu_5+\nu_6$ (A_g) $\nu_2+\nu_9$ (B_{2u}) ?
1354						
1392						
1413						
1570	1441 <u>1571</u>	1440 <u>1572</u> 1678	1440 <u>1572</u> 1676 1700	dp p dp dp		$\nu_8+\nu_9$ (A_u) ? $\nu_2+\nu_5$ (B_{1g}) ν_1 (a_g) $\nu_9+\nu_{11}$ (B_{1g}) ?
1746	-	-	1780	p		$\nu_1+\nu_{10}$ (B_{2u}) ?
1786	1819	1812	1814	0.1		$\nu_5+\nu_{11}$ (B_{2u}) ? $2\nu_9$ (A_g) $\nu_1+\nu_7$ (B_{1u}) $\nu_1+\nu_{12}$ (B_{3u}) ?
1858	-	-	1960	p		$2\nu_5$ (A_g) $\nu_1+\nu_2$ (A_g) $\nu_1+\nu_8$ (B_{2g})
1883	1990	1986 2018	1986 2018 2075	0.1 0.1		

Infra- rot a	Raman				ρ_s	Hyper- Raman d	Zuordnung
	b	c	d				
2343	-	-	2260		p		?
2437	-	-	2435		p		$\nu_1 + \nu_{11}$ (B_{3u})
2614	-	2557	2559		0.75		?
2871	-	-	2669		p		$\nu_1 + \nu_9$ (B_{2u})
3068	-	-	2985		p		$\nu_1 + \nu_5$ (B_{1g})
3501							?
3674							?

a) Ref. /80/

b) Ref. /78/

c) Ref. /11/

d) vorliegende Arbeit

5. Zusammenfassung

Theorie

Im theoretischen Teil der Arbeit wurde in kurzer Form die klassische Theorie der Lichtstreuung wiedergegeben und einige Bemerkungen zu den Symmetrierassen von Ramanlinien höherer Ordnung gemacht. Anschliessend wurden die Auswahlregeln des Hyper-Ramaneffektes, basierend auf einigen neueren Arbeiten zur Theorie des Hyper-Ramaneffektes, abgeleitet und für eine Reihe von Punktgruppen wiedergegeben.

Apparative Entwicklungen

Um die Nachweisempfindlichkeit beim Registrieren lichtschwacher Spektren zu erhöhen, wurde die von G.E.WALRAFEN vorgeschlagene Methode der Kapillarküvette weiterentwickelt und erheblich verbessert. Weiter wurde ein elektronisches System entwickelt, das es gestattet, Bildverstärkerröhren und Fernsehkameras unterschiedlicher Typen zur Aufnahme von Spektren zu verwenden und somit den Multiplexvorteil der photographischen Platte und die Vorteile der elektronischen Registrierung und digitalen Datenerfassung miteinander zu verbinden. Es wurden dabei dreistufige Bildverstärker zusammen mit SEC- und SIT-Fernsehaufnahmeröhren verwendet. Zur automatischen Datenerfassung wurde eine spezielle Elektronik entwickelt. Es war somit die Verwendung eines vorhandenen Kernspeichers wie auch der Einsatz einer PDP-11 Rechenanlage möglich.

Ergebnisse

Durch die Verwendung dreistufiger Bildverstärker-
röhren und einer Restlicht-Fernsehkamera mit SIT-
Aufnahmeröhre konnte bei schwachen Signalen eine
Einzelphotonenzählung erreicht und damit eine
digitale Datenerfassung ermöglicht werden. Die
theoretische Messzeitverkürzung um einen Faktor
300 (Anzahl der auflösbaren spektralen Elemente)
gegenüber der sequentiellen Registrierung mit einem
Photomultiplier konnte damit in vollem Umfang re-
alisiert werden. Zur Verstärkung der Ramanstreu-
intensität wurde gegebenenfalls eine Kapillar-
Küvette verwendet. Bei Bildverstärkerregistrierung
konnten Kombinationslinien im Benzolspektrum, die
nur 10^{-3} des Streuquerschnitts der stärksten Linie
besitzen, in nur 40 ms mit einer Erregerlichtlei-
stung von 25 mW eines He-Cd-Lasers nachgewiesen
werden. Mit Photomultiplierregistrierung und einer
Erregerlichtleistung von 200 mW wurde das anti-
Stokesche Ramanspektrum von Benzol bis zu einer
Wellenzahlverschiebung von 2000 cm^{-1} registriert.
In gleicher Weise wurde der Bereich der Ober- und
Kombinationstöne von 3400 bis 4800 cm^{-1} unter-
sucht.

Auch im Ramanspektrum von Tetrachloräthylen C_2Cl_4
konnten mit dieser Methode über 20 bisher unbe-
kannte schwache Ramanlinien gefunden werden. Zur
Überprüfung der Zuordnung wurden am C_2Cl_4 Depo-
larisationsgradmessungen durchgeführt. Daraus er-
gab sich z.B., dass die Grundschiwingung ν_5 (b_{1g})
mit der depolarisierten Linie bei 992 cm^{-1} und
nicht etwa mit der polarisierten Linie bei 1004 cm^{-1}
zu identifizieren ist.

Ein wesentliches Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Hyper-Ramaneffektes. Infolge der gegenüber Infrarot-Absorption und linearem Raman-effekt erweiterten Auswahlregeln dieses nichtlinearen Effektes ist es mit seiner Hilfe möglich, mit den beiden anderen Methoden nicht beobachtbare inaktive Grundschrwingungen von Molekülen hoher Symmetrie direkt nachzuweisen. Durch die Erregung mit einem Nd-YAG-Laser mit einer Impulsfolgefrequenz von 5000 Hz konnten Hyper-Ramanspektren sowohl im Einkanal- als auch im Bildverstärker-Mehrkanal-Registrierungsverfahren erhalten werden. Mit Registrierzeiten von 4 bis 12 Stunden wurden mit einem normalen Ramanspektrometer mit Doppelmonochromator die Hyper-Ramanspektren von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Tetrachloräthylen (C_2Cl_4) aufgenommen. Besonders hervorzuheben ist dabei der direkte Nachweis der inaktiven Torsionsschwingung $\nu_4 = (106 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ des C_2Cl_4 -Moleküls. Mit Bildverstärkerregistrierung konnten Ausschnitte aus dem Hyper-Ramanspektrum schon nach Registrierzeiten von 12 Minuten erhalten werden.

Die Nachweisgrenze der Apparatur lag bei einer Strahlungsleistung von 0.1 Photonen pro Sekunde im sichtbaren Spektralbereich.

Literaturverzeichnis

- 1 D.H. RANK, R.J. PFISTER and P.D. COLEMAN, J. Opt. Soc. Am. 32, 390 (1942)
- 2 D.H. RANK, R.J. PFISTER and H.H. GRIMM. J. Opt. Soc. Am. 33 , 31 (1943)
- 3 A.T. YOUNG, Appl. Opt. 10, 776 (1969)
- 4 J.A. TOPP, Dissertation, Universität München (1974)
- 5 W. KIEFER, W.J. SCHMID und J.A.TOPP, G-I-T Fachz. Lab. 17, 1018 (1973)
- 6 W. KIEFER, W.J. SCHMID and J.A.TOPP, App. Spec. 29, 434 (1975)
- 7 M. BRIDOUX et M. DELHAYE, Nouv. Rev. d'Optique Appliquee 1, 23 (1970)
- 8 M. DELHAYE, Appl. Opt. 7, 2195 (1968)
- 9 M.J. FRENCH and D.A. LONG, J. Raman Spectrosc. 3, 391 (1975)
- 10 W. NITSCH, Dissertation, Universität München (1978)
- 11 G.E. WALRAFEN, Appl. Spectrosc. 26, 585 (1972)
- 12 E.B. WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Toronto (1955)
- 13 J. BRANDMÜLLER und H. MOSER, Einführung in die Ramanspektroskopie, Steinkopff, Darmstadt (1962)
- 14 G. PLACZEK, Handbuch der Radiologie, Vol. 6, Teil 2 (1934)

- 15 S.J. CYVIN, J.E. RAUCH and J.C. DECIUS, J. Chem. Phys. 43, 4083 (1965)
- 16 L. STANTON, Mol. Phys. 23, 601 (1972)
- 17 J.H. CHRISTIE and D.J. LOCKWOOD, J. Chem. Phys. 54, 1141 (1971)
- 18 D.L. ANDREWS and T. THIRUNAMACHANDRAN, J. Chem. Phys. 68, 2941 (1978)
- 19 K. ALTMANN and G. STREY, J. Raman Spectr. (im Druck)
- 20 D.L. ANDREWS and T. THIRUNAMACHANDRAN, J. Chem. Phys. 70, 1027 (1979)
- 21 D.L. ANDREWS, Mol. Phys. 37, 325 (1979)
- 22 H.J. ANKLAM, Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Nat. R., 21 (1972)
- 23 Cary Instruments, Bulletin 181, Monrovia, California
- 24 E.P. IPPEN, Appl. Phys. Lett. 16, 303 (1970)
- 25 J. TYNDALL, On Some Phenomena Connected with the Motion of Liquids, Proc. Royal Inst. 1, 446 (1854)
- 26 M. HORIGUCHI, Electronic Lett. 12, 310 (1976)
- 27 J. GRABMEIER, H. SCHNEIDER, E. LEBETZKI and N. DOUKLIAS, Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber. Bd. 5, Nr. 3 (1976)
- 28 G.E. WALRAFEN, Appl. Spectrosc. 29, 179 (1975)
- 29 H.W. SCHRÖTTER and J. BOFILIAS, J. Mol. Struct. 3, 242 (1969)

- 30 H.W. SCHRÖTTER, J. BOFILIAS, H.J. FALGE, H.H. HACKER and J. BRANDMÜLLER, Vijnana Parishad Anusandham Patrika 14, 31 (1971)
- 31 J.A. TOPP, H.W. SCHRÖTTER, H.H. HACKER and J. BRANDMÜLLER, Rev. Sci. Instrum. 40, 1164 (1969)
- 32 J.A. TOPP and W.J. SCHMID, Rev. Sci. Instrum. 42, 1683 (1971)
- 33 G. HOCHENBLEICHER, Dissertation, Universität München (1977)
- 34 W. KIEFER, in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 3, Heyden & Son, London (1977), p. 1
- 35 Kodak Professional Black-And-White Films, Kodak Professional Data Book, F-5 (1973)
- 36 RCA Photomultiplier Manual, Technical Series PT-61 (1970)
- 37 Fa. PHOTONIC, München, Manual PC 03 A (1976)
- 38 A.D. CODE, in Stars and Stellar Systems, ed. by J.L. GREENSTEIN, Vol. 6, University of Chicago Press (1968)
- 39 P. ZUCCHINO, "Astronomical Use of Television Type Sensors", NASA SP-256 (1971)
- 40 G.A.H. WALKER, J.R. AUMANN, K.L. BUCHHOLZ, B.A. GOLDBERG, A.C. GOWER, B.C. ISHERWOOD, R. KNIGHT and D. WRIGHT, Fifth Symposium on Photoelectronic Image Devices, 33B, 819 (1972)

- 41 J.D. McGEE, B.L. MORGAN, F.C. DELORI, R.W. AIREY
M.J. CULLUM and C.L. STEPHENS, Fifth Symposium
on Photoelectronic Image Devices, 33B, 851 (1972)
- 42 M. GREEN and J.R. HANSEN, Fourth Symposium on
Photoelectronic Image Devices, 28B, Academic Press
(1968)
- 43 R.W. ENGSTROM and G.A. ROBINSON, RCA Bulletin,
ST-4693 (1971)
- 44 G.W. GOETZE and A.B. LAPONSKY, Camera Tubes Em-
ploying High-Gain Electron-Imaging Charge-Storage
Targets, Photoelectronic Image Devices, Vol. 2.
Plenum Press, New York (1971)
- 45 Westinghouse, WL-30893 SEC-Camera-Tube, TD 86816
- 46 M.H. CROWELL, T.M. BUCH, E.F. LABUDA, J.V. DALTON
and E.J. WALSH, A Camera Tube with an Silicon-
Diode-Array-Target, Bell Syst. Tech. J. 46 (1967)
- 47 G.W. GOETZE and A.B. LAPONSKY, Early Stages in
the Development of Camera Tubes Employing the
Silicon-Diode-Array as an Electron-Imaging Charge-
Storage Target, Photoelectronic Image Devices,
Vol. 2, Plenum Press, New York (1968)
- 48 C.E. CATHPOLE, The Channel Image Intensifier,
Photoelectronic Image Devices, Vol. 2, Plenum
Press, New York (1971)
- 49 W.G. WOLBER, The Channel Photomultiplier - A Photon
Counting Light Detector, Research Development,
Vol. 19 (1968)

- 50 D.L. EMBERSON and B.E. LONG, Some Aspects of Design and Manufacture of a Fibre-optic Coupled Cascade Image Intensifier, Fourth Symposium on Photoelectronic Image Devices, 28A, Academic Press, London and New York (1969)
- 51 Technical Information of RCA Image Tube Marketing Lancaster (1973)
- 52 H.W. KLÖCKNER, Dissertation, Universität München (1977)
- 53 J. BOFILIAS, Dissertation, Universität München (1969)
- 54 H.W. KLÖCKNER, Diplomarbeit, Universität München (1972)
- 55 K. ALTMANN, G. STREY, G. HOCHENBLEICHER und J. BRAND-MÜLLER, Z. Naturforsch. 27a, 56 (1972)
- 56 R. CLAUS, G. BORSTEL, E. WIESENDANGER and L. STEFFAN Phys. Rev. B6 4878 (1972); Z. Naturforsch. 27a, 1187 (1972)
- 57 W.R. HESS, H.H. HACKER, H.W. SCHRÖTTER and J. BRAND-MÜLLER, Z. angew. Phys. 27, 233 (1969)
- 58 G. HOCHENBLEICHER, private Mitteilung
- 59 W.C. ELMORE, Nucleonics 6, 26 (1950)
- 60 W. KIEFER, Dissertation, Universität München (1970)
- 61 R. BRACEWELL, The Fourier Transform and Its Application, McGraw-Hill Book Company, New York (1965)

- 62 J. CONNES and P. CONNES, J. Opt. Soc. Am. 56, 896 (1966)
- 63 P. CONNES and P. MAILLARD, Atlas des Spectres Infrarouges de Venus, Mars, Jupiter et Saturn, Edition du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1969)
- 64 K. PARSCHE, Dissertation, Technische Hochschule München (1973)
- 65 E.V. LOEWENSTEIN, Appl. Opt. 5, 845 (1966)
- 66 L. MERTZ, Transformation in Optics, Wiley, New York (1965)
- 67 J. CONNES, Rev. Opt. 40 (1961)
- 68 H. PARSCHE und K. LUCHNER, Physik in unserer Zeit, 6, 151 (1975)
- 69 H. PARSCHE und K. LUCHNER, Optik, 38, 298 (1973)
- 70 M.J.D. COW, Naturwissenschaften, 57, 280 (1970)
- 71 R.W. TERHUNE, P.D. MAKER and C.M. SAVAGE, Phys. Rev. Lett. 14, 681 (1965)
- 72 M.J. FRENCH and D.A. LONG, J. Raman Spectrosc. 3, 391 (1975)
- 73 P.D. MAKER, Paper 2A at the 4th Int. Conf. of Raman Spectrosc., Brunswick, Maine (1974)
- 74 J.F. VERDIECK, S.H. PETERSON, C.M. SAVAGE and P.D. MAKER, Chem. Phys. Lett. 7, 219 (1970)
- 75 C.M. SAVAGE and P.D. MAKER, Appl. Opt. 10, 965 (1971)

- 76 T.J. DINES, M.J. FRENCH, R.J.B. HALL and D.A. LONG
in "Proceedings of the Fifth International Conference
on Raman Spectroscopy", ed. by E.D. SCHMID
et al., H.F. Schulz Verlag, Freiburg 1976, p. 707
- 77 H.J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. 18, 478 (1950)
- 78 H. WITTEK, Z. Physik. Chem. 48B, 1 (1940)
- 79 D.E. MANN, N. ACQUISTA and E.K. PLYLER, J. Res.
Natl. Bur. Std. 52, 67 (1954)
- 80 G. RAUPP, Dissertation, Universität Freiburg (1955)
- 81 G.E. WALRAFEN and J. STONE, Appl. Spectrosc. 26,
585 (1972)
- 82 D.E. MANN, J.H. MEAL and K. PLYLER, J. Chem. Phys.
24, 1018 (1956)
- 83 H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungspektros-
kopie in der anorganischen Chemie, Springer,
Berlin (1966)
- 84 D.E. MANN, L. FANO, J.H. MEAL and T. SHIMANOUCI,
J. Chem. Phys. 27, 51 (1957)

Lebenslauf

Geboren: 27. April 1942 in Landsberg/Lech

Eltern: Vater; Ignaz Schmid, Kraftfahrer
Mutter; Therese Schmid, geb. Fisch,
Hausfrau

Schule: Volksschule Landsberg 1948 - 1953
Oberrealschule Landsberg 1954 - 1963

Studium: Ludwig-Maximilians-Universität München
Hauptfach Physik
Diplomarbeit 1970 - 1972 (Ausgleich von
Erregerlichtschwankungen bei der Regi-
strierung von Ramanspektren durch schnelle
analoge Division) unter Leitung von Herrn
J. Brandmüller
Diplomhauptprüfung Juli 1972
Experimentelle Untersuchungen zur vor-
liegenden Arbeit, Herbst 1972 - August
1976

berufliche Tätigkeit: Elektronik-System-Gesellschaft, September
1976 - Juni 1978
Industrieanlagen Betriebsgesellschaft
seit Juli 1978

Herrn J. Brandmüller und Herrn H.W. Schrötter danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihr beständiges Interesse bei der Durchführung derselben, sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Meinem Betreuer, Herrn H.W. Schrötter schulde ich Dank für Ratschläge und Hinweise.

Meinen Kollegen, den Herren J.A. Topp, W. Kiefer und W. Rometsch danke ich für die Zusammenarbeit.

Für die Durchführung der mechanischen Arbeiten sei den Herren der Werkstatt der Sektion Physik gedankt.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt.

